

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program B2341 - Strojírenství

Materiály a technologie

Zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie

Oddělení tváření kovů a plastů

Vliv vlhkosti granulátu na objemový index toku taveniny

The effect of polymer moisture on melt volume rate

Pavel Kovařík

KSP - TP - B29

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Luboš Běhálek - TU v Liberci

Konzultant bakalářské práce: doc. Dr. Ing. Petr Lenfeld - TU v Liberci

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 65

Počet tabulek: 19

Počet obrázků: 40

Datum: 25.5.2007

ANOTACE
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní
Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: B2341 - Strojírenství
Diplomant: Pavel Kovařík
Téma práce: Vliv vlhkosti granulátu na objemový index toku
taveniny
The effect of polymer moisture on melt volume rate

Číslo BP: KSP - TP - B29
Vedoucí BP: Ing. Luboš Běhálek - TU v Liberci
Konzultant BP: doc. Dr. Ing. Petr Lenfeld - TU v Liberci

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá vlivem vlhkosti granulátu na objemový index toku taveniny. V teoretické části práce je vysvětlena a popsána problematika obsahu vlhkosti v polymeru a její důsledky, způsoby stanovení vlhkosti polymeru, způsoby sušení polymerů, a taktéž reologické (tokové) vlastnosti polymerů. V experimentální části je provedeno hodnocení vlivu vlhkosti na tokové vlastnosti polymeru.

Abstract:

The thesis deals with the effect of polymer moisture on the melt volume rate. In the theoretical part of the thesis there is explained and described an issue of moisture contents in the polymer and its consequences, methods of moisture analyses, methods of polymers drying as well as the rheological features of polymers. In the experimental part there is executed an evaluation of the polymer moisture effect on melt flow characteristics.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 25. května 2007

.....
Pavel Kovařík
Brichtova 685/2
152 00, Praha 5

Poděkování:

Touto cestou bych chtěl především poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Luboši Běhálkovi za cenné informace, rady, ochotu a čas, který mi věnoval při psaní této práce.

Hlavní dík patří rovněž mé rodině za její finanční a psychickou podporu po celou dobu mého studia.

OBSAH :

1 ÚVOD.....	10
2 TEORETICKÁ ČÁST	
2.1 Vlhkost polymerů.....	11
2.1.1 Příčiny vlhkosti polymerů.....	11
2.1.2 Vliv vlhkosti na technologický proces.....	15
2.1.3 Vliv vlhkosti na vlastnosti polymeru.....	16
2.1.4 Stanovení obsahu vlhkosti polymeru.....	18
2.2 Sušení plastů	22
2.2.1 Princip sušení.....	22
2.2.2 Druhy sušáren.....	26
2.3 Reologické vlastnosti polymerů	31
2.3.1 Smyková viskozita	31
2.3.2 Rozdíl normálových napětí	36
2.3.3 Relaxace napětí	38
2.3.4 Elongační viskozita	39
2.3.5 Překmit napětí	41
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	
3.1 Volba polymerů.....	42
3.2 Příprava vzorků.....	46
3.3 Stanovení indexu toku.....	48
4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE	
4.1 Vyhodnocení vlivu vlhkosti na nenavlhavé polymery.....	56
4.2 Vyhodnocení vlivu vlhkosti na mírně navlhavé polymery.....	58
4.3 Vyhodnocení vlivu vlhkosti na silně navlhavé polymery.....	61

5 ZÁVĚR.....	63
LITERATURA.....	65

Seznam použitých zkratk a symbolů :

η	- dynamická viskozita [Pa.s]
η_e	- elongační viskozita [Pa.s]
τ	- smykové napětí [Pa]
τ_s	- smykové napětí na stěně [Pa]
N	- normálové napětí [Pa]
σ_{11}	- napětí při protažení [Pa.s]
γ_z	- zdánlivá smyková rychlost [s^{-1}]
γ	- rychlost smykové deformace [s^{-1}]
ε	- rychlost protlačení [s^{-1}]
n	- otáčky vnitřního válce [s^{-1}]
Q	- objemový tok [$mm^3.s^{-1}$]
ω	- rychlost rotace kužele [rad^{-1}]
M_k	- kroutící moment [N.mm]
r	- poloměr vnitřního válce [mm]
S	- plocha vnitřního válce [mm^2]
h	- měřicí štěrbina [mm]
R	- poloměr kužele, otvoru kapiláry [mm]
α	- úhel úklonu kužele od desky [rad]
L	- délka kapiláry [mm]
Δp	- tlakový spád na kapiláře [MPa]
Δp_e	- tlakový spád v zásobníku [MPa]
A	- konstanta viskózního typu [-]
b	- koeficient závislý na charakteristikách prostředí [-]
T	- teplota [$^{\circ}C$]
RB	- rosný bod [$^{\circ}C$]
m_{nom}	- nominální zatížení [kg]
t_{ref}	- referenční čas [s]
t	- hodnota jednotlivých měření času [s]
l	- vzdálenost, kterou urazí píst [cm]
C_r	- rovnovážná vlhkost [%]

MVR	- objemový index toku taveniny [$\text{cm}^3/10\text{min}$]
MFR	- hmotnostní index toku taveniny [$\text{g}/10\text{min}$]
ABS	- terpolymer akrylonitril/butadién/styrén
PA	- polyamid
PET	- polyethylentereftalát
PC	- polykarbonát
PE	- polyetylén
PP	- polypropylén
PUR	- polyuretan
PS	- polystyrén
POM	- polyformaldehyd
PVC	- polyvinylchlorid
SAN	- kopolymer styrenakrylonitril
PMMA	- polymethylmetakrylát
GF	- skleněná vlákna
CaH_2	- hydrid vápenatý
H_2O	- voda
$\text{Ca}(\text{OH})$	- hydroxid vápenný
H_2	- vodík

1 ÚVOD

Plasty jsou v dnešní době nejpoužívanějším materiálem a jejich naprostá většina se spotřebuje na technické účely. V průmyslově vyspělých zemích se na spotřebě plastů podílí strojírenství asi jednou třetinou. Příčinou rychlého zvyšování spotřeby i výroby plastů jsou vlastnosti tohoto materiálu, které často předčí materiály klasické, jako je např. kov, keramika, sklo či dřevo. K hlavním přednostem patří jejich výborná zpracovatelnost, mnohem menší vynaložená energie na zpracování a využití zpracovávaného materiálu, které dosahuje 90% i více. Úspěšné aplikace plastů jsou ovšem podloženy i jejich výhodnými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Obzvláště se cení jejich nízká měrná hmotnost (4x až 8x menší než u oceli), dobrá odolnost proti chemikáliím a velmi dobré tepelně izolační a elektroizolační vlastnosti. Existují však i faktory limitující použitelnost plastů, k nimž patří např. relativně nízká teplotní odolnost.

Vzhledem ke stále zvyšujícím se nárokům na kvalitu plastových výrobků a snahy co nejvíce snížit ceny těchto výrobků, je důležité dosáhnout výroby s co největší produktivitou a samozřejmě nízkou zmetkovitostí. Z těchto důvodů je podstatné také sledování obsahu vlhkosti v polymerech. Vysoký obsah vlhkosti v polymeru může mít negativní vliv na vzhledovou kvalitu výsledné součásti (vznik povrchových nerovností, vnitřních bublin, vlhkostního stříbření aj.), ale také na její fyzikální i strukturní vlastnosti. Je proto velmi důležité dodržovat postupy při manipulaci s granulátem polymeru, aby se pokud možno zamezilo kontaktu materiálu s navlhkým vzduchem, popřípadě s vodou.

Hlavním cílem této práce je analýza reologických (tokových) vlastností termoplastů, vybraných na základě míry jejich navlhání, v závislosti na době sušení v horkovzdušné sušárně s nucenou cirkulací vzduchu. Experimentální měření tokových vlastností taveniny termoplastů jsou prováděna na výtlačném kapilárním viskozimetru v souladu s ČSN EN ISO 1133.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části je s ohledem na zadání bakalářské práce řešena problematika příčin a důsledků navlhání termoplastů. Neméně důležitými body jsou také způsoby analýzy obsahu vlhkosti v polymeru a rovněž metody sušení, které jsou nezbytné při zpracování některých druhů polymerů. V neposlední řadě jsou vysvětleny a popsány základní reologické vlastnosti taveniny polymeru.

2.1 VLHKOST POLYMERŮ

Jednou z důležitých vlastností plastů je jejich odolnost proti vodě. Zatímco některé plasty vodu prakticky neabsorbují, jiné ji mohou absorbovat značné množství. Pohlcování vody přímo z kapaliny se nazývá nasákavost, kdežto přijímání ve formě páry, např. ze vzduchu, se nazývá navlhavost. Problematika vlhkosti polymeru je popsána v následujících kapitolách.

2.1.1 Příčiny vlhkosti polymerů /1/, /2/, /3/, /4/

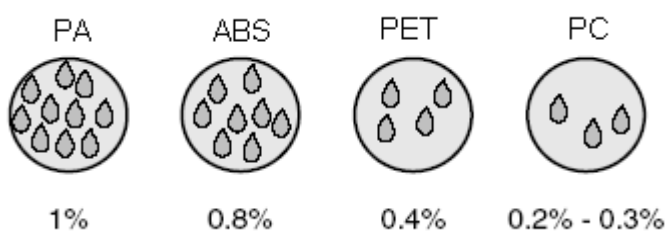
Vlhkost se může shromažďovat na povrchu jakéhokoliv polymeru, některé mají vlastnost tuto vlhkost dokonce i absorbovat. Materiály absorbující vlhkost (obvykle technické plasty, jako např.: polyamid, polykarbonát apod.) se nazývají NAVLHAVÉ. Materiály, které nemají schopnost přijímat vlhkost, ani ji absorbovat, se nazývají NENAVLHAVÉ (např.: polyolefiny apod.). Avšak i nenavlhavé polymery mohou absorbovat malé množství vlhkosti na povrchu, jestliže jsou dlouhodobě vystaveny atmosférickému vzduchu. Je-li voda vázána přilnavostí, jedná se o vlhkost povrchovou, v případě vázání kapilárními silami, kdy se nachází v mikrokapilárách v celém objemu, se jedná o vlhkost kapilární. Velmi malé množství povrchové vlhkosti však nemusí mít negativní vliv na technologický proces. Jak velké množství vlhkosti bude příčinou vadného dílu, závisí na způsobu zpracování polymeru a vlastních technologických podmínkách (teplotě taveniny).

Nenavlhavé polymery

Obecně jsou tyto polymery schopné pojmout vlhkost hlavně při nesprávné manipulaci. Jestliže je například polymer vyňatý z chladného, nevyhřátého prostoru skladu a přemístěn do teplého prostoru výroby, může dojít ke kondenzaci vlhkosti z teplého vzduchu na relativně chladný povrch polymeru. Jedná se o stejnou kondenzaci vlhkosti, která nastane při vyjmutí studeného nápoje z lednice v teplém letním dni. Vlhkost z vlhkého okolního prostředí rychle kondenzuje na povrchu sklenice nápoje. Těmto problémům lze ale zabránit použitím např. horkovzdušné sušárny. Nenavlhavé polymery jsou ale často směsí i navlhavých barviv a různých přísad. Takže výsledná směs je navlhavá a vyžaduje jiný způsob sušení. Se sušením jako technologickou operací se musí počítat rovněž v případech, kdy materiál přišel v předchozí operaci do styku s vodou, např. při polymeraci, granulaci apod.

Navlhavé polymery

Nicméně většina technických polymerů má chemickou povahu, jejíž příčinou je přitažlivost nebo absorpce vlhkosti z okolního vzduchu. Jestliže je polymer vystaven atmosférickému vzduchu, dojde k přesunu vodních par ze vzduchu do granulí polymeru, přičemž se některé molekuly vody navážou na řetězec polymeru pomocí mezimolekulových sil. Tyto síly představují značnou komplikaci při následném sušení navlhklého polymeru. Absorbování vlhkosti se mění v závislosti na čase a postupně se zpomalí, popřípadě zastaví v případě, kdy vlhkost granulátu dosáhne rovnováhy s okolním vzduchem. Některé navlhavé polymery mají větší schopnost navlhnout než ostatní a tak za stejných podmínek jeden typ polymeru absorbuje vlhkost rychleji nebo pomaleji, než polymer jiného typu. Různé typy polymerů mohou také dosáhnout různého stupně navlhnutí při identických podmínkách (viz obr. 2.1).

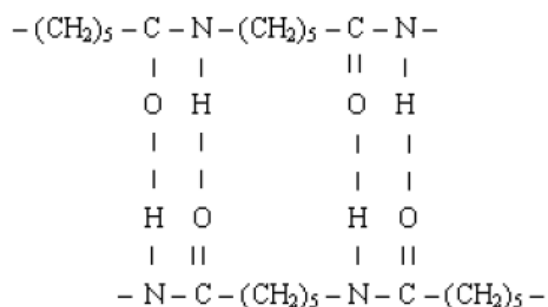


Obr. 2.1 Stupeň navlhnutí pro různé polymery /1/

Ve skutečnosti je obsah vlhkosti u navlhavých polymerů závislý na následujících faktorech:

- typu polymeru
- době vystavení polymeru atmosférickému vzduchu
- vlhkosti prostředí
- teplotě prostředí

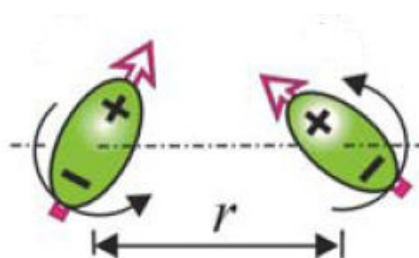
Z makromolekulárního hlediska je pro vznik vlhkosti v polymeru důležité jeho chemické složení, protože seskupení některých prvků vytváří elektrický dipól, který je v makromolekule trvale přítomen. Takové polymery označujeme jako polární (např. polyamidy, fenolformaldehydové pryskyřice aj.), které obsahují hydrofilní skupinu v makromolekule, jako jsou skupiny -OH, -COOH, -NH, -O- podmiňující sorpci vody (viz obr. 2.2, kde je zobrazen vodíkový můstek materiálu PA6). Naopak polymery, které nejsou nositeli trvalých dipólů, jsou nepolární, jako např. polyetylén, polypropylén a polystyrén, jejichž makromolekuly jsou tvořeny pouze atomy vodíku a uhlíku. Velký vliv mají také plniva. Organická plniva na bázi celulózy (bavlna, dřevěná moučka) navlhavost polymeru zvyšují, naopak anorganická plniva (mletý křemen, skleněná vlákna) navlhavost daného polymeru snižují. Podmínkou však je, aby plnivo bylo dokonale obaleno polymerní maticí a materiál neobsahoval mikroskopické póry.



Obr. 2.2 Vodíkový můstek materiálu PA6 /4/

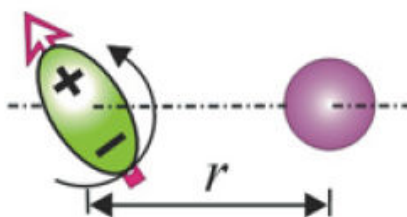
Existuje několik druhů mezimolekulárních sil. Základem dipólových sil (Keesomových), které jsou charakteristické pro polární polymery, je přítomnost trvalých elektrických dipólů v makromolekulách, které podmiňují

vznik dipólového momentu a přitažlivých sil mezi molekulami. Záporný konec jedné molekuly směřuje ke kladnému konci molekuly druhé (viz obr. 2.3).



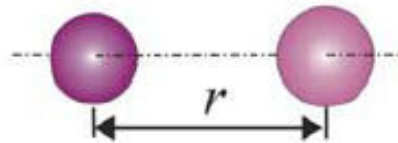
Obr. 2.3 Schéma Keesomovy interakce /4/

Indukované síly (Debyeovy) jsou charakteristické pro polarizovatelné plasty. Vznikají účinkem molekul s trvalým dipólem na molekuly bez dipólu (viz obr. 2.4). Vzájemným působením se na druhé molekule indukuje dipól s indukovaným momentem. Tyto síly jsou slabší než dipólové.



Obr. 2.4 Schéma Debyeovy interakce /4/

Disperzní síly (Londonovy) jsou charakteristické pro nepolární látky. Jejich původ sice také spočívá v polarizaci molekuly, ale příčinou polarizace je pohyb elektronů kolem atomových jader a neustálá změna vzájemné polohy jader a elektronů v atomech. Výsledkem této změny je vznik časově proměnného dipólového momentu a vznik přitažlivých sil mezi sousedními molekulami (viz obr. 2.5).

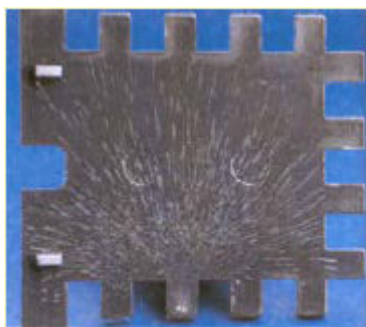


Obr. 2.5 Schéma Londonovy disperzní interakce /4/

2.1.2 Vliv vlhkosti na technologický proces

Vlhkost materiálu může být jednou z příčin vzhledových vad dílů (tzv. vlhkostního stříbření) vyrobených z polymerů. Podoba vlhkostního stříbření je často málo odlišná od stříbření vzduchového. Tato vada představuje pro výrobu výstřiků z polymeru velký problém, protože klasifikace pouhým okem je složitá nebo dokonce nemožná. Proto musí zpracovatel dostávat více informací o materiálu, aby byl schopen stříbření identifikovat.

Stříbření vlhkostí se objevuje na povrchu dílů jako otevřený profil ve tvaru U proti směru tečení (viz obr. 2.6). Výrobek vykazuje v oblasti stříbrné šlíovitosti většinou hrubý, porézní povrch. Šlíovitost vlhkostí, která vznikla díky vlhkosti na povrchu nástroje, se projevuje jako velkoplošná, matná a pruhovitá oblast.



Obr. 2.6 Vlhkostní stříbření při vstřikování polymeru

Fyzikální příčinou vzniku stříbření je vlhkost granulátu, která vytváří v tavenině vodní páry. Přes rychlostní profil na čele toku jsou bubliny

transportovány na povrch taveniny. Při jejich snaze vyrovnat tlak praskají a jsou postupujícím čelem toku ochlazeny na stěně nástroje. Vznik stříbření při technologickém procesu mohou způsobit různé příčiny:

- netěsný systém temperace nástroje
- zkondenzovaná voda na stěnách nástroje, tj. vlhkost na povrchu nástroje
- nedostatečné předsušení materiálu
- špatné uskladnění materiálu, tj. vlhkost v % na kg granulátu

Možnosti zamezující vzniku vlhkostního stříbření se liší podle toho, zda je vlhkost na povrchu nástroje a nebo zda je vlhkost vázána v materiálu.

Pokud je vlhkost na povrchu formy, tak je třeba provést:

- kontrolu těsnosti chlazení formy
- zvýšit teplotu stěny nástroje

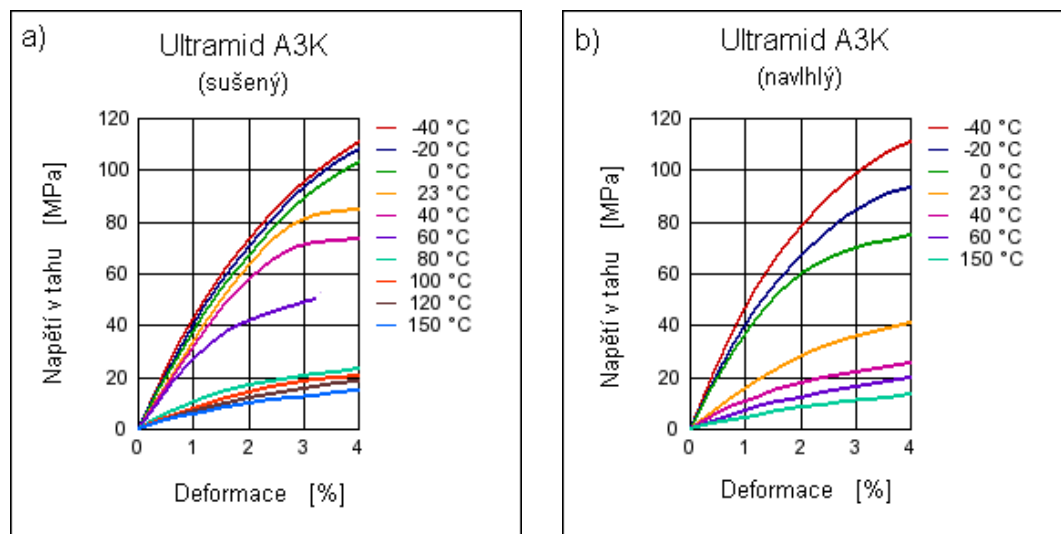
Pokud je ale vlhkost vázána v materiálu, je nutné:

- materiál dostatečně předsušet
- kontrolovat uskladnění materiálu
- zkrátit dobu setrvání materiálu v násypce stroje (pokud možno přivádět přímo z uzavřeného sušicího systému)
- v případě technologie vstřikování nebo vytlačování použít jednotku s odplynováním

2.1.3 Vliv vlhkosti na vlastnosti polymeru /5/

Sledování vlhkosti polymeru je důležité, jelikož vlhkost v něm obsažená má za následek snižování fyzikálních i mechanických vlastností, zvyšování elektrických vlastností apod. Výsledek tohoto negativního vlivu je možno vidět z obr. 2.7a a obr. 2.7b, kde je znázorněna závislost napětí v tahu na deformaci pro zkušební tělesa z materiálu PA66 (Ultramid A3K) zbaveného vlhkosti a zkušebního tělesa stejného typu materiálu bez sušení. Z těchto grafických závislostí je pro příslušnou teplotu měření zřetelný pokles napětí v tahu daného polymeru v případě, kdy nebyl zbaven vlhkosti sušením. Například napětí v tahu sušeného materiálu měřeného při teplotě 23 °C a prodloužení 4% dosahuje hodnot 85 MPa, kdežto u navlhlého

materiálu se napětí v tahu, měřené při stejné teplotě, pohybuje na hodnotě 40 MPa.

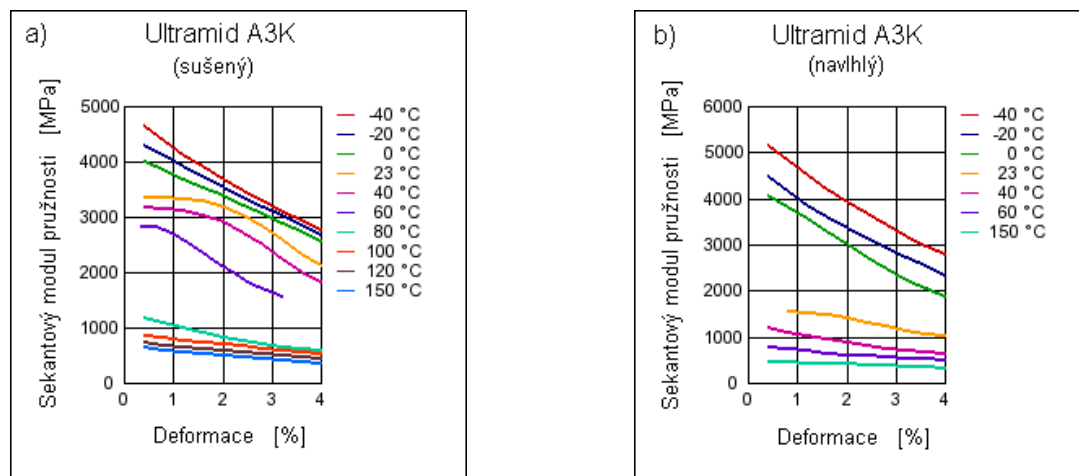


Obr. 2.7 Závislost napětí v tahu na deformaci /5/

a) sušený materiál (při teplotě 80 °C po dobu 10 hod.)

b) navlhlý materiál

Neméně důležitou změnou mechanických vlastností je také změna modulu pružnosti v tahu v závislosti na vlhkosti materiálu (viz obr. 2.8). Z uvedených grafických závislostí je při srovnání sekantového modulu pružnosti u sušeného a navlhlého materiálu Ultramid A3K, měřeného při teplotě 23 °C a deformaci 4%, zaznamenán jeho pokles, přibližně na poloviční hodnotu u vzorků, které nebyly zbaveny vlhkosti.



Obr. 2.8 Závislost sekantového modulu na vlhkosti materiálu /5/

a) sušený materiál b) navlhlý materiál

Jak již bylo uvedeno, vlhkost ovlivňuje nejen mechanické vlastnosti, ale má za následek také změnu tepelných, elektrických a dalších užitečných vlastností výrobků.

2.1.4 Stanovení obsahu vlhkosti polymeru /3/, /6/, /7/, /8/, /9/

Obsah zbytkové vlhkosti je při zpracování vysoce kvalitních technických plastů velice důležitý parametr pro kvalitu konečného produktu a při jejich zpracování musí být udržován pod přípustnou hodnotu předepsanou v materiálovém listu daného polymeru. Měření by mělo být rychlé a jednoduché se zajištěním vysoké přesnosti a reprodukovatelnosti tak, aby bylo možné operativně zasáhnout do technologického procesu výroby polymerních dílů, ale i procesu sušení materiálu. Přístroj pro měření obsahu vlhkosti v zrnitých pevných látkách (např. granulátu) bývá zpravidla umístěn ve výrobě.

Metody pro stanovení obsahu vody v polymeru jsou dány v normách ČSN EN ISO 15512 (Plasty - Stanovení obsahu vody) a ČSN EN ISO 960 (Plasty - Polyamidy - Stanovení obsahu vody). Tyto normy předepisují metody stanovení obsahu vody v plastech granulovaných nebo ve tvaru konečných výrobků, každá z nich je však pro různé úrovně stanovení obsahu vody :

- Extrakce bezvodým methanolem - 0,1 % nebo více
- Odpaření vody - 0,01 % nebo více
- Manometrická metoda - 0,01 % nebo více

● Extrakce bezvodým methanolem

Jedná se o extrakční metodu založenou na použití bezvodého methanolu a následné titraci vody dle metody Karl-Fischera. Je použitelná pro všechny plasty s velikostí granulí maximálně 4mm x 4mm x 3mm.

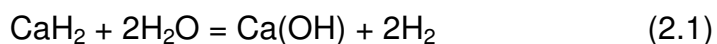
● Odpaření vody (převedení vody do plynného stavu)

Tato metoda je založena na principu odpařování vody pomocí zahřívání suchého vzduchu nebo dusíku s následným stanovením shromážděné vody titrací podle Karl-Fischera. Lze ji použít pro všechny plasty s granulemi menšími než 4mm x 4mm x 3mm. Metoda stanovení

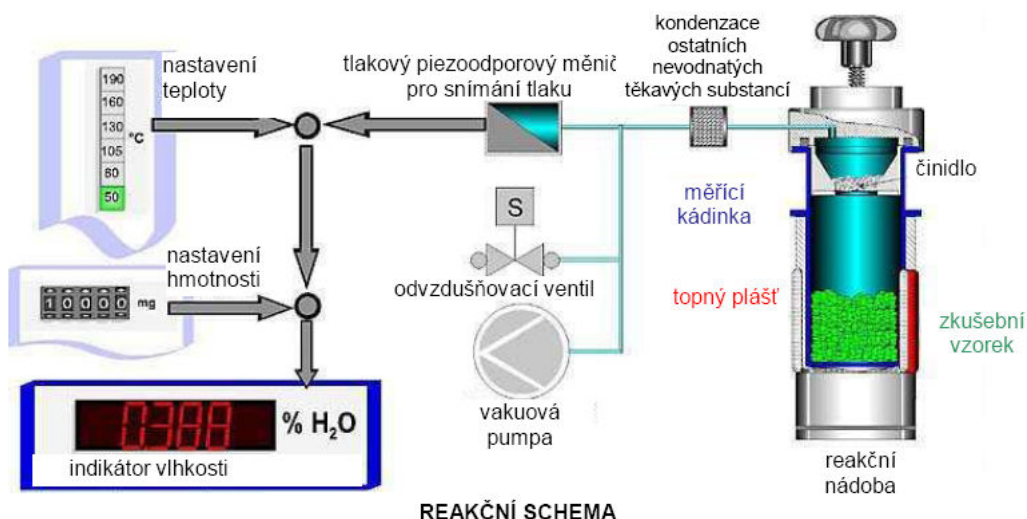
vlhkosti titrací vody dle Karl-Fischera je považována za nejpřesnější metodu stanovení vlhkosti v materiálu, avšak je náročná jak na přípravu chemikálií, tak na vlastní provedení a vyžaduje speciálně vybavenou laboratoř.

• **Manometrická metoda**

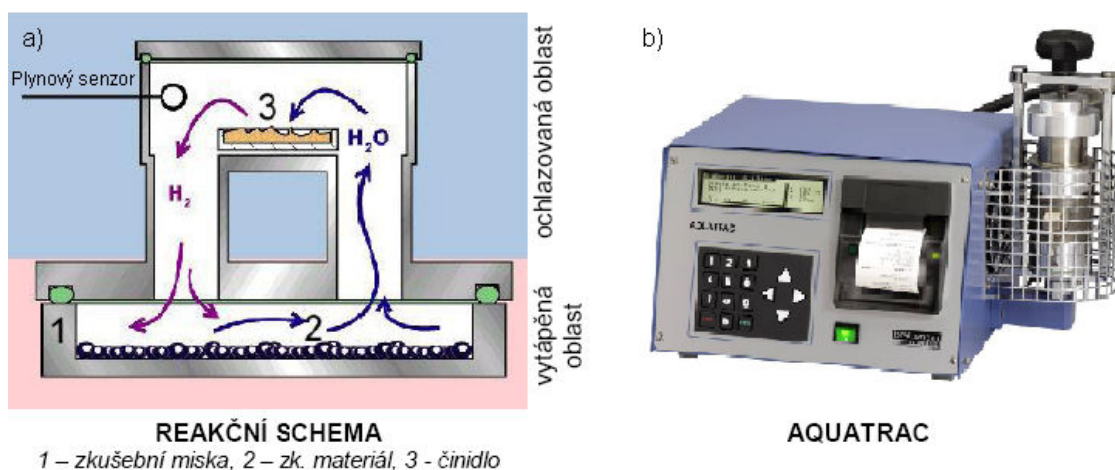
Principem metody je chemická reakce vody obsažené v polymeru s chemickým činidlem kalciumhydrid CaH_2 reagující společně podle rovnice (2.1) :



Tato reakce probíhá v přístroji v uzavřené reakční nádobce, do které se vkládá odvážený vzorek měřeného materiálu (viz obr. 2.9). Tato nádoba je před začátkem měření zabudovanou vakuovou pumpou vakuována a během měření je elektrickým topením ohřívána. V důsledku zvýšení teploty se z materiálu uvolňují vodní páry, které reagují s hydridem a vyvíjí se vodík. Tlak v měřicím systému přístroje stoupá. Tlak plynu je přímo úměrný uvolněnému množství vody, neboť tato reakce je pro vodu specifická. Takto vytvořený tlak plynu je měřená veličina této použité metody. Tlak je snímán piezodoporovým měničem. Ostatní substance, které se uvolňují při ohřevu měřeného vzorku kondenzují ve speciální komůrce, takže nemají na měření žádný vliv. Chemická reakce probíhá v prostoru nad vyhřívaným měřeným vzorkem. Dílčí tlak vodních par v reakční nádobce je nulový. Současným působením vakua a teploty je průběh reakce urychlen a jelikož proces měření probíhá pod vakuem, je vyloučena možnost rušivé přítomnosti kyslíku. Reakční schéma i zařízení je zobrazeno na obr. 2.10a a obr. 2.10b.



Obr. 2.9 Reakční schéma manometrické metody měření vlhkosti polymeru /8/



Obr. 2.10 Analyzátor vlhkosti Aquatrac /8/

a) reakční schéma , b) model přístroje

Na počátku měření je odvážen vzorek materiálu ($1\text{g} \div 96\text{g}$ dle druhu polymeru), navážená hmotnost nastavena na přístroji, vzorek vsypán shora do nádoby, do ní se vloží shora také miska s odměřenou dávkou činidla CaH_2 . Měřicí nádoba se uzavře víkem a celý měřicí systém se vakuuje zabudovanou vakuovou pumpou. Dosažené vakuum v systému je ca. $5 \cdot 10^{-4}$ MPa. Následně je reakční nádoba se vzorkem materiálu temperována na odpovídající teplotu, dle druhu polymeru (130°C pro ABS, 160°C pro PE atd.). Na výstupu z reakční nádoby je umístěna kondenzační komůrka, ve které kondenzují těkavé nevodnaté složky a výsledek měření není jimi ovlivněn. Dochází tedy pouze k měření obsahu vody v materiálu.

Stoupající tlak v systému je snímán tlakovým měničem a převáděn na elektrický signál. Tento signál je korigován hodnotami navolené teploty a nastavené hmotnosti vzorku a přepočítán přímo na obsah vody v materiálu a tato hodnota v % je zobrazena na displeji.

Zařízení Aquatrac s mikroprocesorovým řízením poskytuje výsledky měření zbytkové vlhkosti v granulátu srovnatelné s výsledky stanovenými metodou Karl-Fischer /8/, a to ve velmi krátkém čase (15÷30 min.), což činí tuto metodu vhodnou k použití přímo ve výrobě.

• Metoda termogravimetrického principu

Mezi nejnovější a efektivní způsob stanovení vlhkosti polymeru patří měření pomocí halogenového analyzátoru vlhkosti (viz obr. 2.11). Tento přístroj pracuje na základě termogravimetrického principu, kdy na začátku měření stanoví analyzátor vlhkosti hmotnost vzorku (minimální hmotnost vzorku je 1÷10g dle opakovatelnosti výsledků), který je následně vestavěným halogenovým topným modulem rychle zahříván a tím dochází k odpařování vlhkosti z daného vzorku polymeru. Přístroj během sušení stanovuje neustále hmotnost vzorku (aktuální úbytek vlhkosti je zobrazen na přístroji) a po ukončení sušení se zobrazí výsledná hodnota obsahu vlhkosti. Výhodou halogenového topného modulu je jeho rychlost zahřívání, neboť halogenový analyzátor potřebuje kratší dobu pro dosažení maximálního topného výkonu, ve srovnání s běžným infračerveným modulem nebo s metodou sušící skříně.



Obr. 2.11 Halogenový analyzátor vlhkosti /9/

• Extrakce vody xylénem

V případě stanovení vlhkosti práškových plastů, např. v lisovacích fenolformaldehydových hmotách, se používá metoda založená na extrakci vody xylénem. Princip této metody spočívá v tom, že při teplotě varu xylénu (139°C) se v něm rozpustí několik procent vody, ale při 20°C je rozpustnost zanedbatelná a voda se od xylénu oddělí. Měření se provádí v Aufhäuserově přístroji, který sestává z varné baňky, speciálního nástavce s odměrnou jímkou a zpětného chladiče.

Do baňky se vloží odvážené množství polymeru, přelije se nadbytkem xylénu a směs se přivede k varu. Páry xylénu strhávají páry vody uvolněné ze hmoty. Po ochlazení par ve zpětném chladiči xylén i voda zkondenzují a současně dojde k oddělení vody od xylénu. Voda je těžší a proto se hromadí v odměrné části nástavce, zatímco přebytečný xylén stéká zpět do varné baňky. Metoda se nedá použít u polymerů, které se v xylénu rozpouštějí nebo jsou jím jinak napadány.

2.2 SUŠENÍ PLASTŮ

Průběh sušení polymerního materiálu závisí na způsobu spojení vlhkosti s materiálem, zda se jedná o vlhkost kapilární nebo povrchovou (viz kap. 2.1). V případě kapilární vlhkosti je odpařování ztíženo, neboť voda v kapilárách je jakoby pod vyšším tlakem a při sušení musí být použito vyšší teploty, než je bod varu při daném tlaku okolí.

2.2.1 Princip sušení /1/

Sušení je proces, který probíhá v okamžiku, kdy tlak páry ustavený nad povrchem vlhkého materiálu je větší, než parciální tlak páry v okolí. Základem porozumění vztahu mezi vodní párou a polymerem je předpoklad znalosti mechanismu sušení. Jaké množství vlhkosti z atmosférického vzduchu absorbuje navlhavý polymer, závisí na teplotě polymeru a na relativní vlhkosti vzduchu. Navlhavý polymer vystavený atmosférickému vzduchu bude absorbovat vodní páry až do okamžiku, kdy nastane rovnováha s okolním vzduchem. Tento proces může trvat několik minut, ale také i několik dní. Záleží na typu polymeru a na relativní vlhkosti vzduchu.

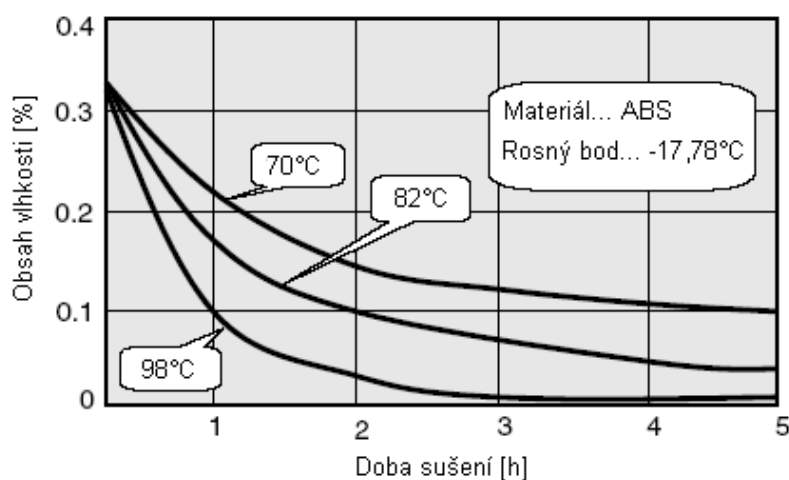
Proces absorbování vlhkosti i proces sušení je vratný a je řízen těmito základními parametry:

- teplotou polymeru
- relativní vlhkostí vzduchu (popř. rosným bodem vzduchu obklopující polymer)
- dobou sušení v předepsaném prostředí
- cirkulací vzduchu v sušárně

Teplota polymeru

Teplota polymeru má největší význam při procesu sušení. Má veliký vliv na rychlost difúze molekul vody u navlhavých polymerů, nebo-li na rychlost ztráty vlhkosti (viz obr. 2.12). Jakmile teplota polymeru vzroste, nastane větší pohyb molekul a přitažlivost mezi polymerními řetězci a molekulami vody se sníží. To má za následek uvolnění molekul vody z řetězce polymeru. Obecně platí, že čím vyšší je teplota sušení, tím rychleji je polymer vysušen, avšak teplota zahřívání má své limity. Jestliže je polymer vystaven vysokým teplotám sušení na delší dobu, může dojít k :

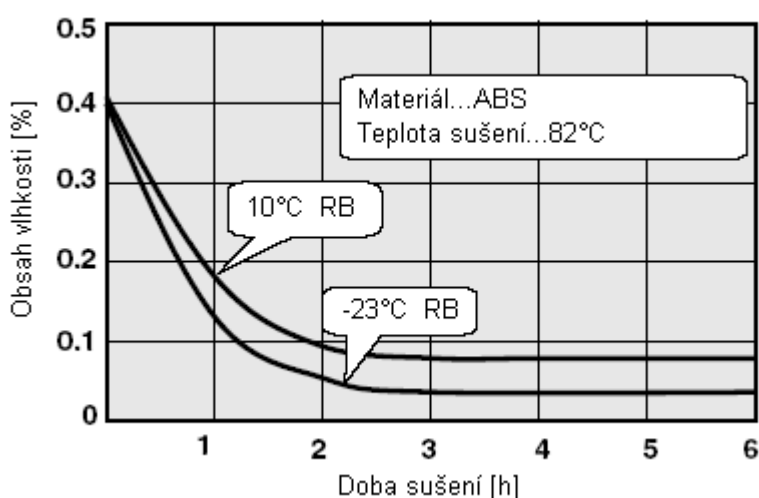
- tepelné materiálové degradaci (oxidaci, změně barvy, mechanických vlastností apod.)
- chemické materiálové degradaci (vyloučení zbytkového monomeru, aditiv apod.)
- fyzikální degradaci (menší nepravidelné granule, prach apod.)



Obr. 2.12 Vliv teploty na rychlost ztráty vlhkosti polymeru /1/

Relativní vlhkost

K udržení nízké vlhkosti polymeru je nutné jej ponechat v suchém prostředí. Relativní vlhkost a rosný bod tvoří druhý základní parametr pro sušení. Relativní vlhkost vzduchu je definována jako množství vlhkosti vody v % ve vzduchu, vztahující se ke vzduchu na bodu nasycení (saturace) za určitého tlaku a teploty. Rosný bod indikuje maximální množství vody ve vzduchu při určité teplotě. Vliv rosného bodu na sušení polymeru je znázorněn na obr. 2.13. Materiál sušený při stejné teplotě, ale jiné hodnotě rosného bodu, bude mít po uplynutí doby sušení jiný obsah vlhkosti.



Obr. 2.13 Vliv rosného bodu na sušení polymeru /1/

Jedna z cest ke zvýšení schopnosti vzduchu sušit, je zvýšení jeho teploty. Jestliže se okolní vzduch ohřeje, dojde ke snížení relativní vlhkosti vzduchu. Množství vlhkosti ve vzduchu se nemění, ale celkové množství se může zvyšovat. Pro představu si lze vzduch představit jako houbu s určitým množstvím vody, při zvyšování její teploty se množství vody nemění, ale spíše dochází ke zvětšení rozměrů houby. Například ohříváním okolního vzduchu s relativní vlhkostí 50% (z poloviny nasycený) na 88°C se sníží relativní vlhkost vzduchu na 2% (98% nenasycený). Tento princip se používá k sušení nenavlhavých polymerů.

Doba sušení

Čas je při procesu sušení velmi důležitý, neboť materiál nelze vysušit okamžitě. Jestliže je materiál (granule polymeru) obklopen teplým vzduchem v sušičce, je zapotřebí dostatek času, aby teplo prostoupilo až do samého středu granulátu. S růstem teploty uvnitř granulátu dochází k difúzi vlhkosti, která prostupuje směrem k teplému a suchému vzduchu. Když molekuly vody dosáhnou povrchu granule, dochází k uvolnění těchto molekul do obklopujícího vzduchu. Doba sušení je jiná pro různé typy polymerů (viz tab. 2.1).

Tab. 2.1 Doba sušení vybraných polymerů /1/

Materiál	Teplota sušení [°C]	Doba sušení [h]
ABS	80	3 ÷ 4
PE	90	3
PET	160 ÷ 190	4 ÷ 6
PA	120	2
PP	90	1
PUR	80	3
PC	120	3 ÷ 4
PS	80	1 ÷ 1,5
SAN	80	2
PVC	70	1

Cirkulace vzduchu

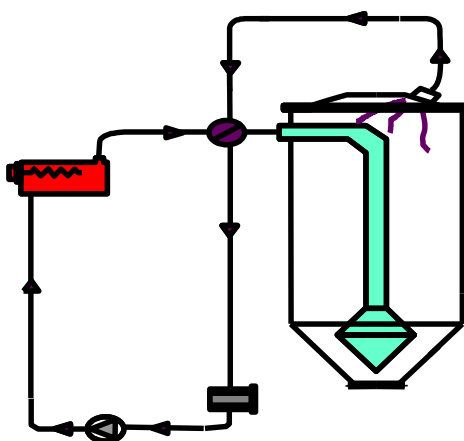
Cirkulace vzduchu v sušičce je důležitá k rychlejšímu sušení polymeru. Díky cirkulaci dochází k většímu obtékání granulátu polymeru vzduchem a tudíž je odebírání molekul vody více účinné. V ideálním případě by měli být granule polymeru celé obklopené proudícím vzduchem. Rovněž záleží i na velikosti a tvaru granulátu. Jestliže jsou granule příliš velké, je zapotřebí delšího času, aby teplo prostoupilo až do jádra granule. Poté co se teplo dostane do jádra granule, musí molekuly vody difundovat daleko k povrchu granule a tím se sušení prodlužuje. Pro co nejlepší sušení jsou tedy vhodnější menší rozměry granulátu různých tvarů.

2.2.2 Druhy sušáren /10/, /11/

Sušárny se dělí podle uspořádání vlastního procesu (s přetržitým a nepřetržitým provozem), podle tlaku při němž sušení probíhá (atmosférické, vakuové) a také podle vzájemného pohybu sušeného materiálu a média (soproudé, protiproudé a se zkříženými proudy). Sušení ve skříňových sušárnách je jeden z nejstarších způsobů sušení. V dnešní době se vzhledem k neefektivnosti však téměř v průmyslové praxi nepoužívá. Při tomto druhu sušení se materiál suší po malých dávkách, u nichž může dojít ke znečištění nebo ztrátě materiálu. Navíc je kontrola tohoto procesu nespolehlivá a používáno je tedy daleko vhodnějších způsobů sušení materiálu:

• Sušení horkým vzduchem

Tento způsob se vyznačuje kontinuálním sušícím procesem. Schéma proudění vzduchu je znázorněno na obr. 2.14. Výhodou je možnost instalace sušárny vedle stroje nebo na stroj (viz obr. 2.14). Tyto stroje jsou bez výkonného omezení, ale mají relativně vysokou spotřebu energie.

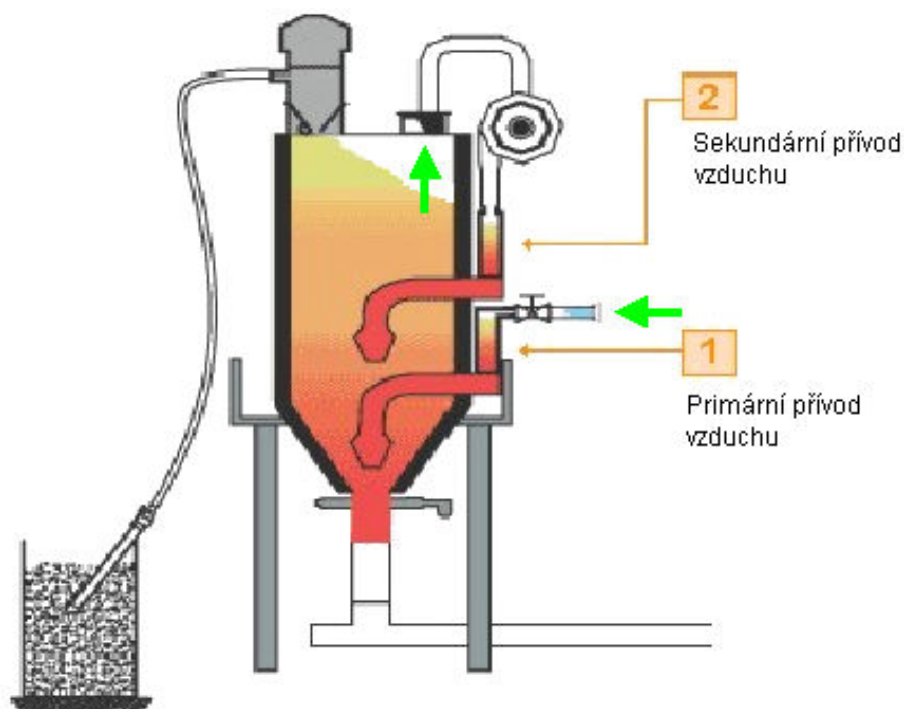


Obr. 2.14 Schéma a umístění horkovzdušné sušárny /10/

• Sušení tlakovým vzduchem

U tohoto typu sušení se opět jedná o kontinuální proces sušení, při kterém probíhá doprava materiálu nepřetržitě. Tento systém využívá primárního a sekundárního přívodu vzduchu, jak lze vidět na obr. 2.15. Vzhledem k tomu, že se jedná o sušení tlakovým vzduchem, je zapotřebí

čištění a sušení vzduchu. Výhodou je možnost umístění vedle stroje či přímo na stroj.



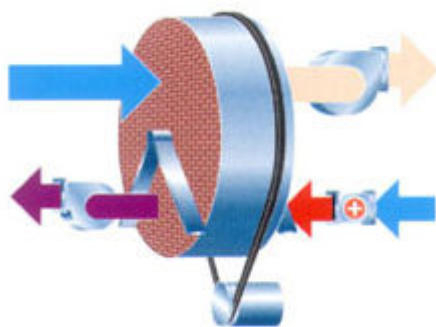
Obr. 2.15 Princip sušení tlakovým vzduchem /10/

• Mikrovlnné sušení

Mikrovlnné sušení je přerušovaný proces sušení, jelikož se materiál suší po dávkách a sušit tak lze pouze omezené množství materiálu. Proto je tento způsob sušení používán výhradně v laboratorním prostředí stejně jako skříňové sušárny. Negativními vlivy mohou být vyšší energetická náročnost, nespolehlivá kontrola sušení a v neposlední řadě i riziko materiálové degradace.

• Sušení voštinovými kotouči

Tento druh sušení využívá dvou navzájem propojených systémů. Jedná se o uzavřený sušicí systém a otevřený systém pro regeneraci vzduchu. Rotor adsorpčního odvlhčovacího zařízení neboli voštinový kotouč (viz obr. 2.16) má malé vzduchové kanálky s velmi velkou kontaktní plochou. Uvnitř těchto kanálků je nanесena látka, která pohlcuje vlhkost (tj. silikagel, lithium chlorid, molekulární síto atd.).



Obr. 2.16 Schéma voštinového kotouče /11/

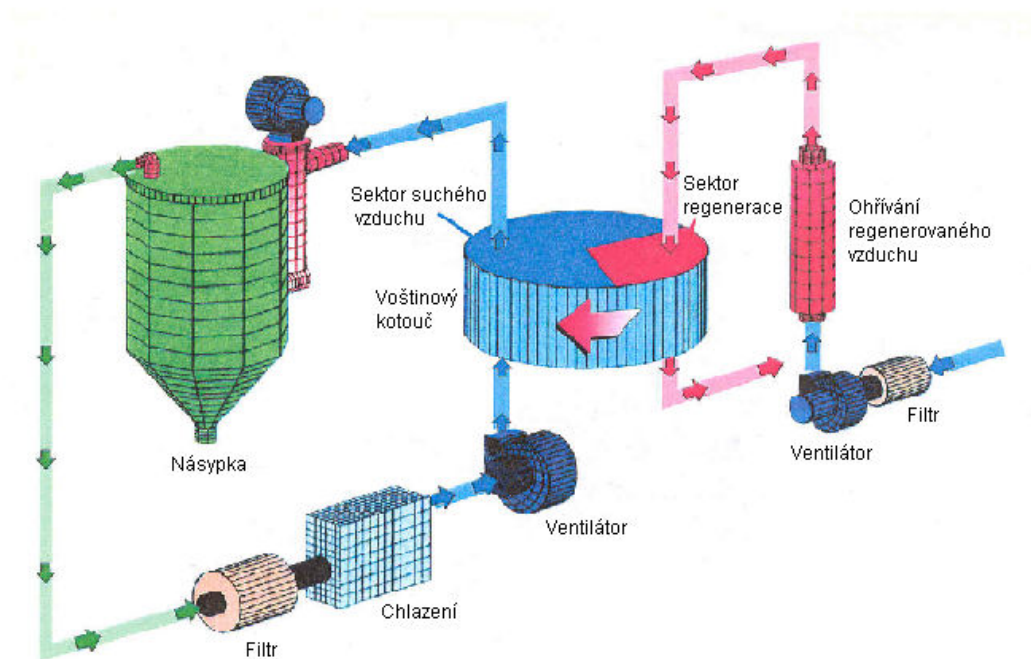
Silikagel je zastoupen především v amorfní formě SiO_2 . Je chemicky neutrální a odolný vůči většině kyselin, avšak citlivý vůči zásaditým látkám. Silikagel je používán především ve formě granulátu a kuliček, což vede k příznivé tlakové ztrátě a minimálnímu otěru u dynamických sušicích procesů. Je dodáván v několika provedeních (viz obr. 2.17).



Obr. 2.17 Dodávané typy silikagelu

a) Typ N - normální zrna b) Typ WS - vodě odolná zrna /11/

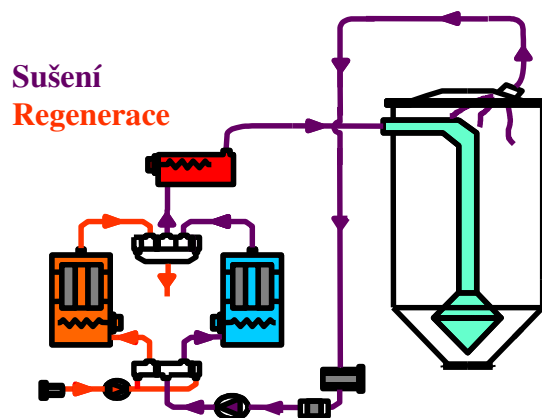
Je-li odvlhčovací zařízení v chodu, procházejí dva vzduchové proudy současně dvěma sektory tohoto rotoru. Jeden proud je odvlhčován, zatímco druhý proud je horký a regeneruje rotor. Vlhkost je pak odváděna ve formě vlhkého a teplého vzduchu ze zařízení ven. Grafické schéma je zobrazeno na obr. 2.18. Jedná se o velmi kompaktní provedení sušárny. Velice pozitivní je poměrně nízká hodnota rosného bodu (-50°C), která má vliv na účinnost sušárny. Nevýhodou tohoto druhu je nákladná výměna kotoučů v případě jejich znečištění.



Obr. 2.18 Princip sušení voštinovými kotouči /10/

• Sušení suchým vzduchem

Sušení suchým vzduchem lze definovat jako kontinuální proces sušení s částečně otevřeným systémem pro regeneraci. Princip tohoto sušení je graficky znázorněn na obr. 2.19. Tento druh patří mezi nejrozšířenější. Jedná se o komplexní a rozsáhlý sušicí systém, který je nezávislý na okolních podmínkách. Rosný bod u tohoto sušení je poměrně nízký, jako je tomu i u sušení s voštinovými kotouči (50 °C), což kladně ovlivňuje průběh sušení, jak již bylo dříve popsáno.



Obr. 2.19 Princip sušení suchým vzduchem /10/

• Sušení ve vakuu

Pro tento typ sušení není rozhodujícím faktorem suchost vzduchu, nýbrž vakuum dosažené v nádobě se sušeným materiálem, čímž se stává toto sušení nezávislé na okolních podmínkách a je tato sušárna schopna dosáhnout kontinuální přípravy suchého materiálu. Sušení se provádí ve třech fázích, jak je znázorněno na obr. 2.20. První fází je plnění nádoby materiálem a jeho ohřev (1). Ve druhé fázi dochází k vakuování a sušení materiálu (2) a nakonec ve třetí fázi je suchý materiál dopraven do stroje nebo zásobníku (3). Snížený tlak v sušícím prostoru usnadňuje odpařování vlhkosti.



Obr. 2.20 Princip sušení ve vakuu /10/

Výhodou vakuové sušárny (jejíž tlustostěnný plášť umožňuje pracovat s vakuem) je použití k sušení plastů, u nichž je nebezpečí oxidace ve vzduchu při zvýšené teplotě. Rovněž doba sušení bývá výrazně kratší, než při sušení v horkovzdušných sušárnách.

2.3 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI PLASTŮ /12/, /13/, /14/, /15/

Reologie je věda, která studuje tvarové změny látek, při působení vnějších sil. Reologií se také rozumí nauka o toku látek, zabývající se vztahem mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí.

K hodnocení reologických vlastností newtonovských kapalin je dostačující měřit pouze jejich viskozitu. Ze zjištěné viskozity je následně možné určit, jak budou tyto kapaliny téci a jakým způsobem se budou následně zpracovávat. To však neplatí pro nenewtonovské kapaliny, mezi něž se řadí taveniny polymeru. Pro určení základní charakteristiky tečení polymerních materiálů je třeba znát jejich základní reologické vlastnosti, jako jsou:

- smyková viskozita
- rozdíl normálových napětí
- elongační viskozita
- relaxaci napětí
- překmit napětí

2.3.1 Smyková viskozita /12/, /13/

Viskozita kapalin je základní charakteristikou, která určuje odpor kapaliny proti tečení. Jedním z rozdílů mezi newtonovskými a nenewtonovskými kapalinami je závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti, která je u newtonovských kapalin na smykové rychlosti při konstantní teplotě nezávislá, zatímco u tavenin plastů klesá se zvyšující se smykovou rychlostí. Navíc lze často pozorovat časovou závislost viskozity, která je vyvolána změnou struktury kapaliny.

Viskozitu polymerních tavenin lze měřit viskozimetry typu:

- válec - válec (rotační viskozimetr vhodný pro smykové rychlosti $\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$)
- kužel - deska (rotační viskozimetr vhodný pro smykové rychlosti $\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$)
- kapilární (průtokový viskozimetr vhodný pro smykové rychlosti $\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$)

Při všech způsobech měření viskozity musí tavenina protékat kanálem definovaného geometrického tvaru a měří se odpor proti tečení, který charakterizuje viskozitu.

Výsledná **viskozita** je závislá na smykovém napětí a smykové rychlosti, dle vztahu (2.2):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.2)$$

kde je:

τ smykové napětí [Pa]

γ rychlost smykové deformace [s^{-1}]

Pro viskozimetr typu **válec - válec**, jež je založen na jevu unášivého toku mezi paralelními deskami představující válcovou nádobu o poloměru R , v níž se otáčí válec o poloměru r ponořený do kapaliny, platí vztah (2.3) :

$$\eta = \frac{\frac{M_K}{S}}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n} \cdot h = \frac{M_K \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n \cdot S} \quad (2.3)$$

kde je:

M_Kkroutící moment [N.mm]

rpoloměr vnitřního válce [mm]

Sje plocha vnitřního válce [mm^2]

hměřicí štěrbiná [mm]

notáčky vnitřního válce [s^{-1}]

Měření viskozity taveniny polymeru tímto typem viskozimetru (válec - válec) není zcela vhodné. Důvodem je náročné čištění válce a nádoby po ukončení měření.

Pro viskozimetr typu **kužel - deska** (Weissenbergův reogoniometr), u kterého je unášivý tok aproximován prouděním ve štěrbině mezi deskou a kuželem s velmi malým úhlem α , platí vztah (2.4) :

$$\eta = \frac{3 \cdot M_K}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \cdot \frac{\alpha}{\omega} = \frac{3 \cdot M_K \cdot \alpha}{2 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \omega} \quad (2.4)$$

kde je:

M_Kkroutící moment [N.mm]

R poloměr kužele [mm]

ωrychlost rotace kužele [rad^{-1}]

αúhel úklonu kužele od desky [rad]

Vztah (2.4) platí pro taveniny se smykovou rychlostí $\gamma \Rightarrow 10^{-2} \div 10 \text{ s}^{-1}$. Pomocí Weissenbergova reogoniometru je velmi obtížné měřit vyšší hodnoty smykové rychlosti γ , protože dochází k sekundárnímu proudění, což může následně vyvolat vytečení vzorku.

Kapilární viskozimetr

Kapilární výtlačné plastometry (viskozimetry) odsunuly pro svoji konstrukční jednoduchost rotační viskozimetry na méně důležité místo, neboť jsou cenově méně nákladnější. Navíc klasické rotační viskozimetry vyžadují drahé úpravy, tak aby umožňovaly měření při teplotách, jež jsou nutné pro práci s taveninami polymerů.

Kapilární viskozimetr je tvořen pracovním válcem, ve kterém je tavenina plastu za pomoci pístu vytlačována kapilárou o délce L ($8 \pm 0,025 \text{ mm}$) a průměru D ($2,095 \pm 0,005 \text{ mm}$). Pomocí tlakového čidla je měřen tlakový spád Δp na kapiláře. Tlakový spád Δp_e v zásobníku je vzhledem k jeho velkým rozměrům v porovnání s kapilárou zanedbáván.

Podle vztahů určených v hydromechanice je smykové napětí na stěně dáno vztahem (2.5) a zdánlivá smyková rychlost dána vztahem (2.6)

$$\tau_s = -\frac{\Delta p}{2 \cdot L} R \quad (2.5)$$

kde je:

R.....poloměr otvoru kapiláry [mm]

L.....délka kapiláry [mm]

Δptlaková ztráta [MPa]

$$\gamma_z = \frac{4.Q}{\pi.R^3} \quad (2.6)$$

kde je:

Q.....objemový tok [mm³.s⁻¹]

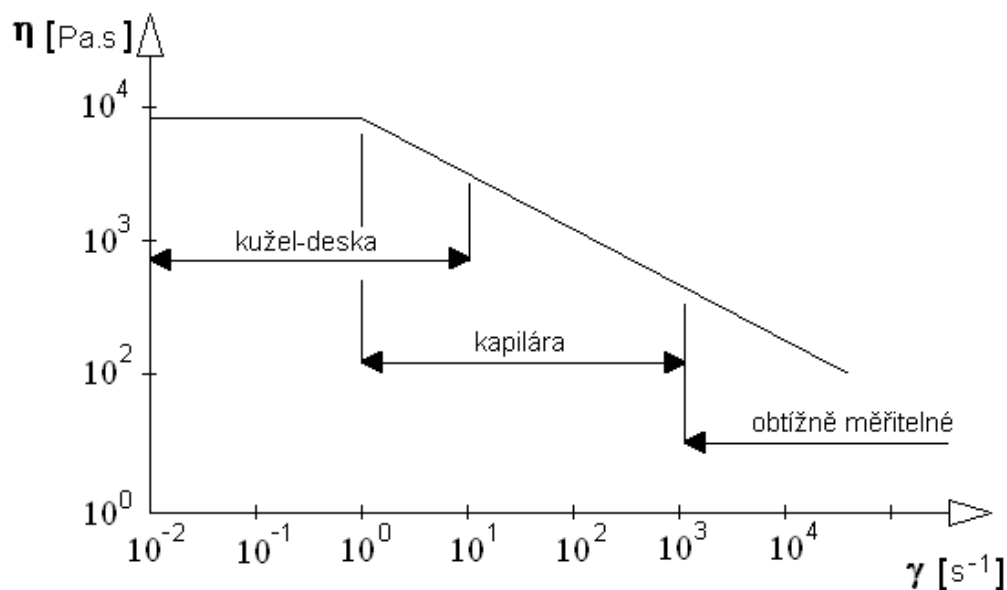
S Rabinowitschovou korekcí získáme vztah pro skutečnou smykovou rychlost ve tvaru (2.7):

$$\gamma_s = \frac{4.Q}{\pi.R^3} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln.Q}{d \ln \tau_s} \right) \quad (2.7)$$

Výsledná viskozita je dána opět vztahem (2.2):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.2)$$

Uvedené vztahy jsou platné pro hodnoty smykové rychlosti od $10 \div 10^3 \text{ s}^{-1}$. Na obr. 2.21 je znázorněna oblast použití viskozimetru kužel-deska a kapilárního viskozimetru, která se pohybuje v rozmezí $10^{-2} < \gamma < 10^3 \text{ s}^{-1}$. Oblast smykových rychlostí pro zpracování vytlačováním je v rozmezí $10^2 \div 10^3 \text{ s}^{-1}$ a pro vstřikování až 10^4 s^{-1} .



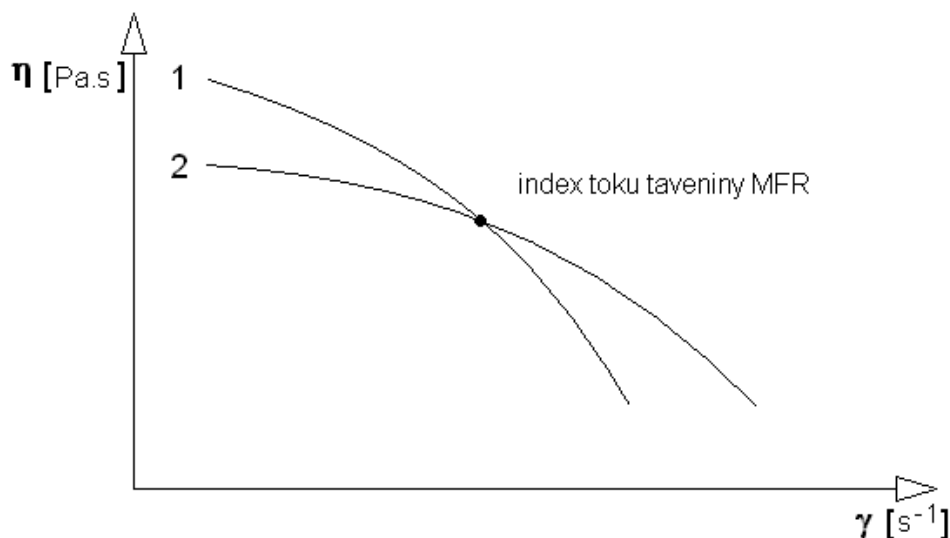
Obr. 2.21 Oblast použití jednotlivých viskozimetrů /12/

S viskozitou souvisí často používaná charakteristika plastů:

MVR (melt volume rate) \Rightarrow objemový index toku taveniny

MFR (melt flow rate) \Rightarrow hmotnostní index toku taveniny

Tato veličina, definovaná jako hmotnost materiálu v gramech (resp. objem v cm³), který proteče tryskou definovaných rozměrů za 10 minut, při daném zatížení pístu a dané teplotě, je zavedena normou ČSN EN ISO 1133 a je užívána výrobci i technology v oblasti zpracování plastů.



Obr. 2.22 Index toku taveniny /12/

Z obr. 2.22 je patrné, jak mylné může být srovnání dvou odlišných polymerních tavenin na základě indexu toku. Bude-li zatížení viskozimetru (resp. plastometru) takové, že se budeme nacházet napravo od průsečíku tokových křivek, zjistíme, že materiál **1** teče lépe než materiál **2**. Bude-li zatížení takové, že se nacházíme v oblasti průsečíku tokových křivek, zjistíme, že taveniny tečou přibližně stejně. Pokud se ale budeme nacházet od průsečíku nalevo, poteče naopak materiál **2** lépe než materiál **1**. V reálných podmínkách se často stává, že indexy toku jsou v jiné oblasti než zpracovatelské. Srovnání může být poté bezcenné. Z tohoto hlediska (jedná-li se o různé druhy polymerů) je použití celé tokové křivky (závislosti smykového napětí na smykové rychlosti), která je závislá na teplotě taveniny při srovnání dvou materiálů, nezbytné.

Hodnocení reologického chování taveniny termoplastu tavným indexem je vhodné pouze tehdy, jedná-li se o polymery stejného druhu, u kterých nehrozí protnutí křivek (závislosti viskozity na smykové rychlosti nebo tokových křivek) a tím znehodnocení získaných údajů, jak je tomu na obr. 2.22.

2.3.2 Rozdíl normálových napětí /12/, /13/

Pomocí viskozimetru typu *kužel - deska* je možné měřit normálovou sílu N . Je dokázáno, že tato síla se vyvíjí v mezeře mezi kuželem a deskou vlivem rozdílu napětí, které je definováno vztahem (2.8):

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = \frac{2 \cdot N}{\pi \cdot R^2} \quad (2.8)$$

kde:

τ_{11} a τ_{22}jsou normálové napětí působící v mezeře mezi kuželem a deskou [Pa]

Toto normálové napětí může být použito pro charakteristiku kapaliny. Je odlišné pro různé druhy polymerů, pro některé velké a pro některé malé, většinou v závislosti na distribuci molekulové hmotnosti (MWD). Polymery se širokou MWD vykazují velké rozdíly normálových napětí. Korelace pro PS taveniny u vzorků běžně dostupných na trhu dává přibližný vztah (2.9):

$$N_1 = A.\tau^b = 0,00347.\tau^{1,66} \quad (2.9)$$

kde je:

A.....konstanta viskózního typu [-]

τsmykové napětí [Pa]

b.....koeficient závislý na charakteristikách prostředí [-]

Tento vztah ovšem neplatí obecně. Pomocí tohoto vztahu je možné odhadnout relativní velikost smykového napětí τ a rozdílu normálových napětí N_1 . Například pro zpracování pomocí vytlačování může být smykové napětí na stěně $\tau_s = 10^5$ Pa a vyšší. Po dosazení do vztahu (2.9) dostaneme přibližnou hodnotu normálového napětí na stěně $N_{1(s)} = 700$ kPa.

Rozdíl normálového napětí N_1 je primární příčinou nárůstu taveniny při opuštění polymeru vstřikovací trysky nebo vytlačovací hubice. U polymerních tavenin byly naměřeny hodnoty nárůstu až o 400 %. Při průchodu kanálem (tryska, hubice) se polymerní řetězec natahuje jako pryžový pásek nebo pružina a vyvíjí se napětí, které s délkou kanálu narůstá, až k jeho ústí, kde polymer kanál opouští. V tomto okamžiku začne takto vzniklé napětí relaxovat a to je příčinou expanze polymeru. To znamená, že poměr průměru vytlačovací trubice (trysky) a výtlačku, definovaný vztahem (2.10), závisí na rozdílu normálových napětí N_1 .

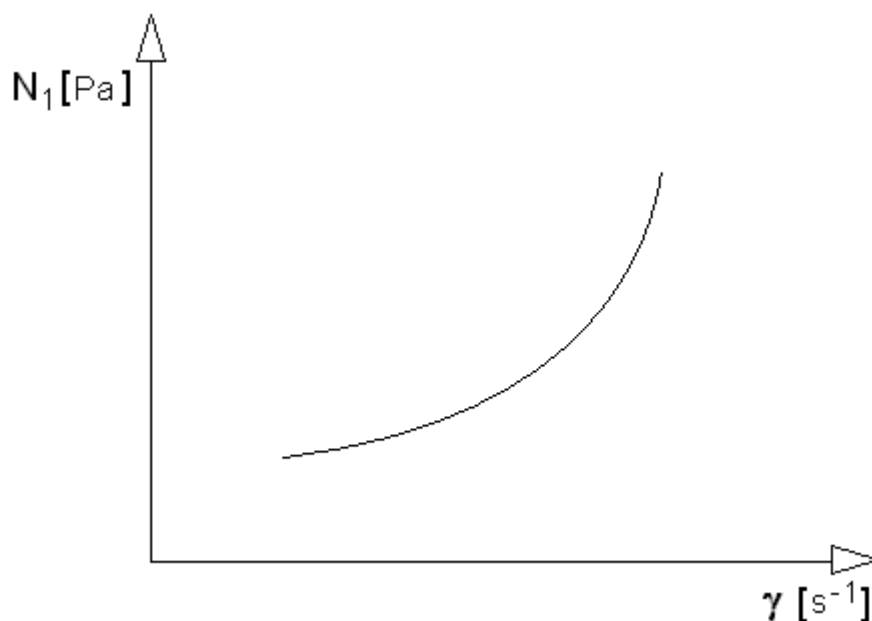
$$\frac{d}{D} = f(N_1) \quad (2.10)$$

kde je:

d.....průměr vytlačovací hubice [mm]

D.....průměr výtlačku [mm]

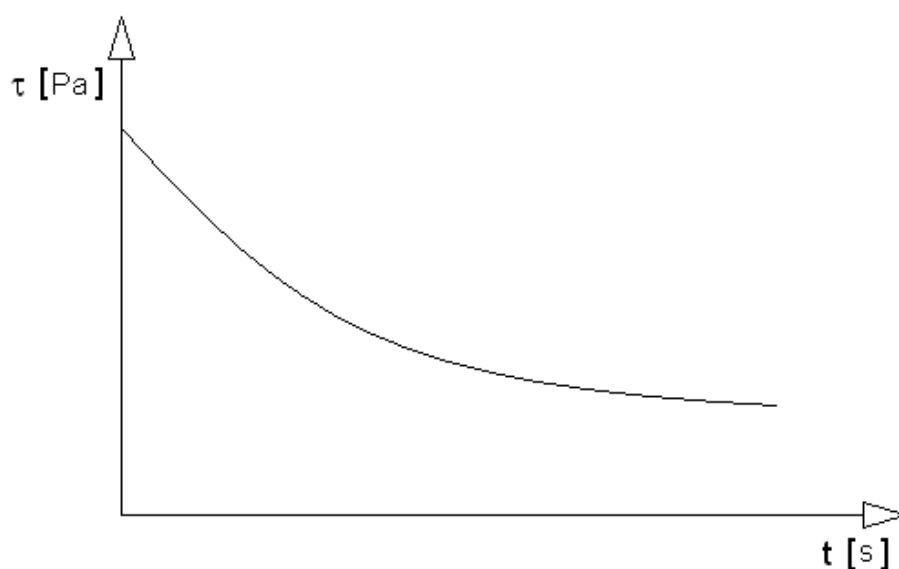
Protože N_1 je velké pro polymery se širokou distribucí molekulových hmotností (MWD), vykazují tyto látky velký stupeň narůstání (viz obr. 2.23).



Obr. 2.23 Rozdíl normálových napětí /12/

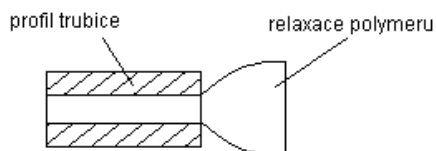
2.3.3 Relaxace napětí /12/, /13/

Jak již bylo dříve uvedeno, relaxace napětí je způsobena rozdílem napětí mezi průtočným kanálem a volným prostředím, do kterého polymer vytéká. Výsledkem relaxace napětí u polymeru je zvětšování jeho objemu po vyústění z trysky (hubice) do prostoru. Na obr. 2.24 je znázorněna závislost napětí na čase při opuštění polymeru trysky (hubice), které s narůstajícím časem postupně klesá.

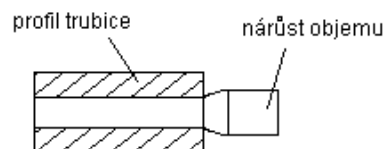


Obr. 2.24 Relaxace napětí /12/

Na obr. 2.25 je zobrazena ukázka relaxace polymeru vytékajícího z trysky (hubice), která je u nenewtonovských kapalin polymerního typu značná. Newtonovské kapaliny nemají ani zdaleka takový nárůst objemu, jak je znázorněno na obr. 2.26.



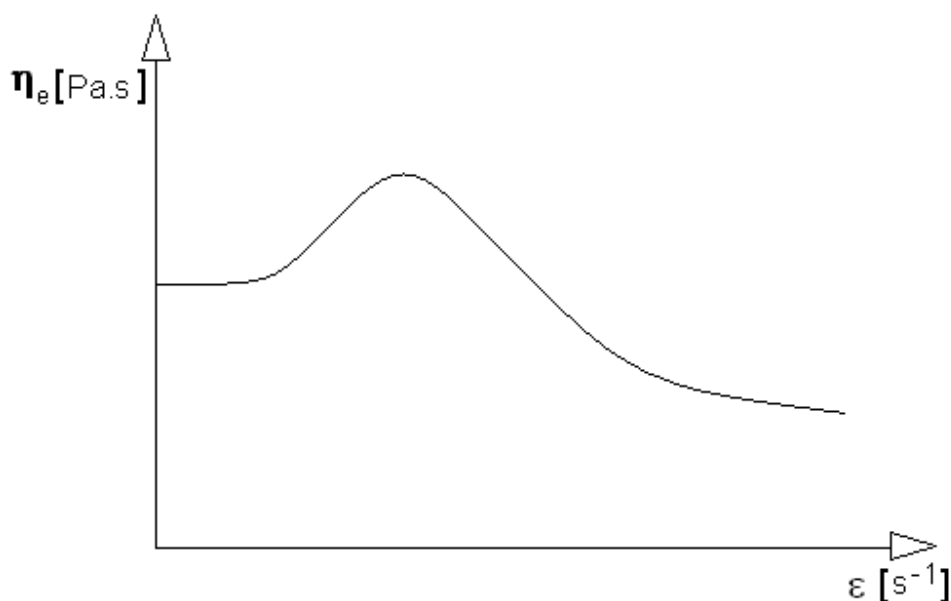
Obr. 2.25 Relaxace polymeru /12/



Obr. 2.26 Relaxace newtonovské kapaliny /12/

2.3.4 Elongační viskozita /12/, /13/

Roztavené polymerní látky mají značnou pevnost taveniny v tahu a mohou být hodně natahovány. Elongační viskozita je vlastnost, díky níž je možné vyrábět dlouhá a úzká syntetická vlákna pro textilní průmysl a jiná odvětví. Elongační chování lze obecně označit jako reakci materiálu na deformaci ve směru normál. Na obr. 2.27 je znázorněna závislost elongační viskozity na rychlosti protažení.



Obr. 2.27 Elongační viskozita /12/

Elongační viskozita je daná vztahem (2.11):

$$\eta_e = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon} \quad (2.11)$$

kde:

σ_{11}je napětí při protažení [MPa] dané vztahem (2.12)

$$\sigma_{11} = \frac{F}{S} \quad (2.12)$$

kde:

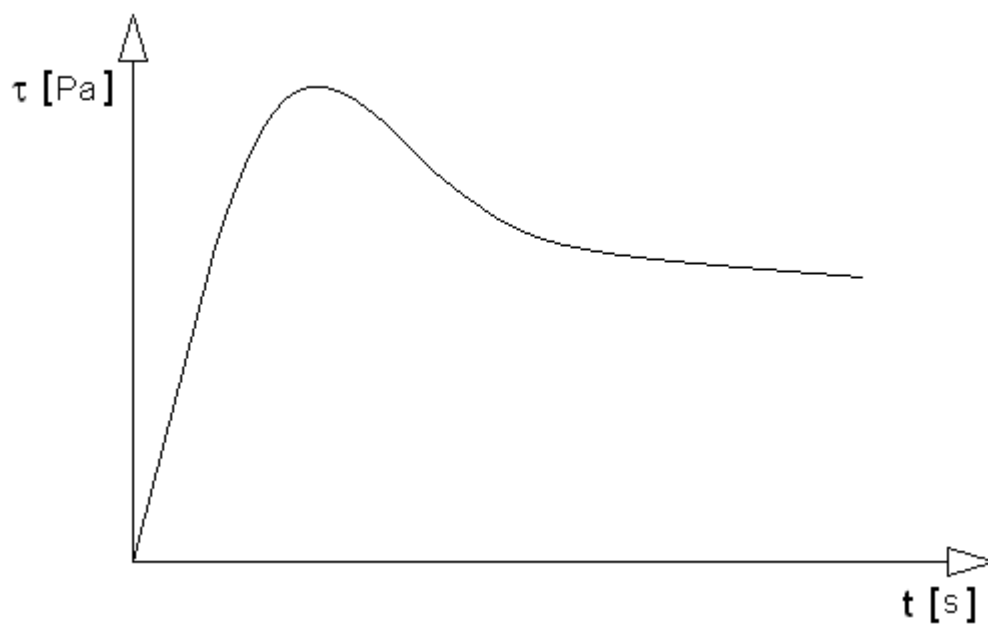
εje rychlost protlačení daná vztahem (2.13)

$$\varepsilon = \frac{\partial v_x}{\partial x} \quad (2.13)$$

Naměření přesných hodnot elongační viskozity je velmi obtížné. Existuje několik metod. Jednou z metod je natahování vytlačeného pásku nebo protahování se systémem válečků.

2.3.5 Překmit napětí /12/, /13/

Překmit napětí se může měřit při zahájení toku (např. v zařízení kužel - deska). Newtonovské kapaliny dosáhnou úrovně vyvozeného napětím okamžitě, zatímco polymerní kapaliny vykazují jev překmitu. Na obr. 2.28 je znázorněna závislost napětí na čase při zahájení toku polymerní látky.



Obr. 2.28 Překmit napětí /12/

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část bakalářské práce se zabývá hodnocením reologického (tokového) chování polymerních materiálů v závislosti na míře jejich vysušení, resp. době sušení. Pro tento účel byly zvoleny polymery s různou navlhavostí a použita zkouška měření objemového indexu toku taveniny plastu, která je dána normou ČSN EN ISO 1133. Na základě zjištěných výsledků je v závěru práce provedeno zhodnocení vlivu doby sušení polymerních materiálů na jejich tokové vlastnosti v závislosti na míře navlhání.

3.1 Volba polymeru /5/, /16/

K experimentálnímu měření závislosti doby sušení na změnu objemového indexu toku taveniny byly zvoleny materiály lišící se mírou navlhavosti, která je vždy udávána v materiálovém listě daného polymeru. Plasty se obecně rozdělují vzhledem k jejich navlhavosti do tří skupin: na nenavlhavé, mírně navlhavé a silně navlhavé. V některých případech lze v literatuře nalézt toto rozdělení do čtyř skupin, kdy skupina mírně navlhavých polymerů je rozdělena ještě na skupiny málo a středně navlhavých.

✿ Nenavlhavé

- do této skupiny jsou řazeny plasty jejichž rovnovážná vlhkost je $c_r < 0,1 \%$
- plasty patřící do skupiny nenavlhavých jsou např.: PE, PP, PS

✿ Mírně navlhavé

- do této skupiny jsou řazeny plasty, jejichž rovnovážná vlhkost je $0,1 < c_r < 2\%$
(v případě širšího dělení jsou málo navlhavé v rozmezí $0,1 < c_r < 0,5\%$ a středně navlhavé $0,5 < c_r < 2\%$)
- plasty patřící do skupiny mírně navlhavých jsou např.: ABS, SAN, POM, PMMA, PA11

✿ Silně navlhavé

- do této skupiny řadíme plasty, jejichž rovnovážná vlhkost je $c_r > 2 \%$
- plasty patřící do skupiny silně navlhavých jsou např.: PA6, PA66, PUR

Pro zjištění vlivu vlhkosti a podmínek sušení polymeru na jeho reologické vlastnosti (v závislosti na míře navlhání) byly vybrány polymery ze všech skupin s různou hodnotou navlhavosti. Ze skupiny nenavlhavých materiálů byl pro jejich široké použití vybrán PP (MOSTEN GB 504) a PE (LITEN MB 62). Ze skupiny mírně navlhavých (resp. málo a středně navlhavých) ABS (Terluran GP-22), ABS (Terluran HH-112), POM (Hostaform C 9021 AW) a PMMA (Plexiglas 7H) a jako silně navlhavý byl zkoumán PA6 (Ultramid B3ZG6) a PA66 (Ultramid A3K). Konkrétní hodnoty navlhavosti měřených polymerů dle ISO 62 udávané výrobcem /5/ jsou uvedeny v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Vlastnosti měřených polymerů /5/

Polymer	Míra navlhavosti	Aditiva	Vlhkost polymeru ISO 62	*Naměřená vlhkost polymeru	Teplota sušení	Doporučená doba sušení
PP (Mosten GB 504)	Nenavlhavé	----	----	0,06%	----	----
PE (LITEN MB 62)		----	----	0,05%	----	----
ABS (Terluran HH-112)	Mírně navlhavé	----	----	0,36%	80 °C	3h
ABS (Terluran GP-22)		----	0,22%	0,28%	80 °C	3h
POM (Hostaform C 9021 AW)		----	0,20%	0,27%	110 °C	3÷6h
PMMA (Plexiglas 7H)		----	0,60%	0,28%	93 °C	2÷3h
PA66 (Ultramid A3K)	Silně navlhavé	----	2,8%	0,82%	80 °C	10h
PA6 (Ultramid B3ZG6)		GF 30%	2,0%	0,74%	80 °C	10h

* Skutečná vlhkost polymeru naměřená před začátkem sušení

Charakteristika vybraných polymerů:

• LITEN MB 62 je lineární polyetylén, homopolymer, určený pro zpracování vstřikováním. Spojuje tuhost s dobrou rázovou houževnatostí a leskem. Snadno se zpracovává na různých typech vstřikovacích strojů a má dobrou zabíhavost taveniny. Je vhodný pro výrobu např.: přepravek, věder, potřeb pro domácnost, hraček, apod.

• Mosten GB 504 je víceúčelový blokový kopolymer polypropylenu vhodný pro vstřikování kontejnerů, velkých nádob a technických dílů s vysokými nároky na rázovou houževnatost.

• Terluran GP-22 se vyznačuje dobrou tekutostí a vysokou odolností deformaci vlivem tepla. Zpracovává se především vstřikováním a má velice široké uplatnění, obzvláště v domácnostech jako součást domácích přístrojů (kuchyňské roboty, mixéry).

• Terluran HH-112 slouží rovněž k technologii vstřikování. Je charakteristický svou velmi vysokou tepelnou odolností, vysokou tuhostí a vyšší rázovou houževnatostí. Uplatnění tohoto polymeru je především v automobilovém průmyslu, pro výrobu interiérových a exteriérových dílů (přístrojové desky, přední masky, kliky dveří).

• Hostaform C 9021 AW patří k vysoce krystalickým polymerům, svými mechanickými vlastnostmi je vhodný pro konstrukční aplikace. Dobře odolává tečení za studena i nárazům a má dobrou mez únavy. Zpracovává se hlavně vstřikováním převážně na technické výrobky. Jsou to např. kloubové čepy řízení, ozubená kola, vačky, tlačítka aj.

• Plexiglas 7H je amorfni polymer charakteristický svou dokonalou číroostí a průhledností, což je jednou z nejvíce ceněných vlastností tohoto polymeru. Patří ke konstrukčním plastům, protože má dobré mechanické vlastnosti a dobře odolává povětrnosti. Používá se při technologii vytlačování pro výrobu desek, ale také při vstřikování pro výrobu odrazových skel automobilů, krytů koncových světel, číselníků aj.

• Ultramid A3K má dobrou tekutost, velmi dobré mechanické vlastnosti a úzkou oblast tání. Používá se pro vstřikování velice namáhaných součástí, jako jsou ozubená kola, kluzná uložení, ložiska, kladky, řemenice aj.

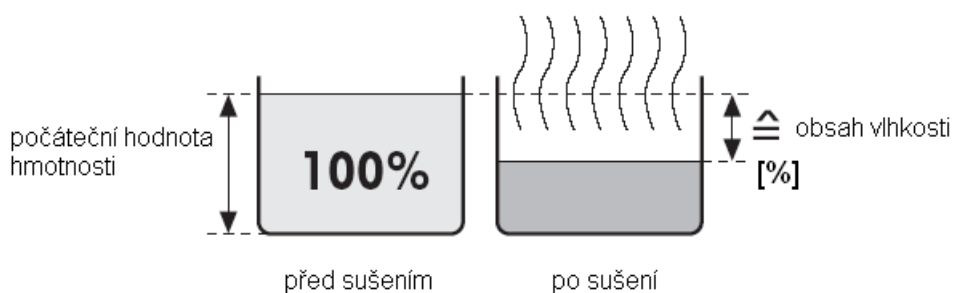
• Ultramid B3ZG6 je semikrystalický polymer obsahující 30% skleněných vláken, který se vyznačuje poměrně vysokou tvrdostí a tuhostí. Skleněná vlákna však zhoršují houževnatost i ořezuvzdornost, tvarová stálost se ale zvyšuje až na 200 °C. Používá se na kryty ručních vrtaček a brusek, airbagy do automobilů, cestovní kufry aj.

Před začátkem sušení byla u zvolených materiálů, vystavených standardnímu prostředí dle ISO 291, zjištěna termogravimetrickou metodou hodnota vlhkosti polymeru. Měření vlhkosti bylo provedeno přístrojem vyráběným firmou Sartorius (viz obr. 3.1) zapůjčený firmou Mecaplast CZ. Podmínky měření byly pro všechny vzorky nastaveny dle doporučení výrobce na teplotě 120 °C, měření probíhalo po dobu 10 min. a hmotnost vkládaného materiálu byla ca. 10g.



Obr. 3.1 Analyzátor vlhkosti firmy Sartorius

Fyzikální princip termogravimetrické metody spočívá ve stanovení hmotnosti vzorku materiálu na počátku měření, který je následně vestavěným topným modulem zahříván, čímž dochází k odpařování vody z daného vzorku (viz obr. 3.2).



Obr. 3.2 Princip stanovení vlhkosti termogravimetrickou metodou

Topným modulem je v tomto případě topná spirála. Přístroj během sušení zaznamenává neustále hmotnost vzorku a výslednou hodnotu obsahu vlhkosti stanoví jako počet dílů vody ve sto dílech vlhkého materiálu.

3.2 Příprava vzorků /5/

Měřené materiály ve formě granulátu, které byly vybrány ke stanovení objemového indexu toku taveniny v závislosti na době sušení, byly rozděleny do petriho misek tak, aby mohl být sledován úbytek hmotnosti, resp. vlhkosti během sušení materiálu vždy po jedné hodině a následně měřena tekutost sušeného materiálu dle ČSN EN ISO 1133. Nenavlhavé a mírně navlhavé polymery tak byly rozděleny na šest vzorků (pro dobu sušení 6 hodin), silně navlhavé na patnáct vzorků (pro dobu sušení 15 hodin), jelikož je u nich (s ohledem na míru navlhavosti) doporučená doba sušení dle /5/ větší (viz tab. 3.1).

Po přípravě materiálů byly změřeny hmotnosti vzorků a postupně vloženy do horkovzdušné sušárny s nuceným a otevřeným oběhem vzduchu, jejíž princip byl popsán již v kapitole 2.2.2. Materiály byly sušeny při teplotě doporučené výrobcem (viz tab. 3.1), v případě PE, PP teplotě 80 °C, po dobu 6÷15 hodin dle měřeného materiálu. Ve všech případech byl materiál sušen delší dobu, než je předepisováno výrobcem v materiálové specifikaci (viz tab. 3.1). Jak již bylo uvedeno, byly reologické vlastnosti polymeru měřeny v hodinových intervalech, přičemž jejich měření bylo provedeno bezprostředně po vyndání materiálu ze sušárny, aby se zamezilo zpětnému navlhnutí polymeru. Navážené hmotnosti před začátkem sušení a po ukončení sušení každého vzorku, jsou uvedeny v tab. 3.2 až tab. 3.9, včetně úbytku původní hmotnosti v procentech, resp. změřené vlhkosti materiálu při podmínkách sušení.

Tab. 3.2 Hmotnosti vzorků pro
Mosten GB 504

PP (Mosten GB 504)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	66,915	66,882	0,05
2 h	68,013	67,981	0,05
3 h	63,128	63,087	0,06
4 h	60,954	60,923	0,05
5 h	64,909	64,865	0,07
6 h	61,722	61,678	0,07

Tab. 3.3 Hmotnosti vzorků pro
LITEN MB 62

PE (LITEN MB 62)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	62,830	62,804	0,04
2 h	62,482	62,452	0,05
3 h	63,891	63,859	0,05
4 h	62,739	62,713	0,04
5 h	63,028	62,997	0,05
6 h	62,964	62,926	0,06

Tab. 3.4 Hmotnosti vzorků pro
Terluran HH-112

ABS (Terluran HH-112)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	22,939	22,878	0,27
2 h	22,563	22,490	0,32
3 h	22,576	22,493	0,37
4 h	22,686	22,601	0,37
5 h	22,576	22,491	0,38
6 h	22,585	22,499	0,38

Tab. 3.5 Hmotnosti vzorků pro
Terluran GP-22

ABS (Terluran GP-22)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	22,500	22,455	0,20
2 h	22,522	22,470	0,23
3 h	22,514	22,457	0,25
4 h	22,540	22,479	0,27
5 h	22,497	22,435	0,28
6 h	22,555	22,487	0,30

Tab. 3.6 Hmotnosti vzorků pro
Hostaform C 9021 AW

POM (Hostaform C 9021 AW)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	34,608	34,522	0,25
2 h	41,597	41,507	0,22
3 h	40,461	40,358	0,25
4 h	43,427	43,310	0,27
5 h	43,208	43,093	0,27
6 h	46,370	46,247	0,27

Tab. 3.7 Hmotnosti vzorků pro
Plexiglas 7H

PMMA (Plexiglas 7H)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	64,008	63,918	0,14
2 h	65,216	65,089	0,19
3 h	62,850	62,735	0,18
4 h	67,361	67,22	0,21
5 h	68,078	67,93	0,22
6 h	65,926	65,766	0,24

Tab. 3.8 Hmotnosti vzorků pro
Ultramid A3K

PA66 (Ultramid A3K)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	43,186	43,030	0,36
2 h	30,170	30,018	0,50
3 h	41,631	41,395	0,57
4 h	43,313	43,015	0,69
5 h	40,527	40,255	0,67
6 h	42,694	42,400	0,69
7 h	39,709	39,440	0,68
8 h	50,403	50,057	0,69
9 h	68,688	68,236	0,66
10 h	49,972	49,613	0,72
11 h	46,896	46,568	0,70
12 h	78,441	77,869	0,73
13 h	81,170	80,567	0,74
14 h	74,700	74,127	0,77
15 h	30,467	30,234	0,76

Tab. 3.9 Hmotnosti vzorků pro
Ultramid B3ZG6

PA6 (Ultramid B3ZG6)			
Doba sušení	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Úbytek původní hmotnosti [%]
1 h	30,685	30,606	0,26
2 h	30,505	30,385	0,39
3 h	30,536	30,421	0,38
4 h	30,491	30,368	0,40
5 h	30,493	30,353	0,46
6 h	30,370	30,227	0,47
7 h	30,965	30,818	0,47
8 h	31,745	31,557	0,59
9 h	30,028	29,853	0,58
10 h	28,124	27,962	0,57
11 h	32,490	32,285	0,63
12 h	31,393	31,186	0,66
13 h	29,702	29,509	0,65
14 h	29,682	29,490	0,64
15 h	30,186	29,987	0,66

3.3 Stanovení indexu toku /17/, /18/

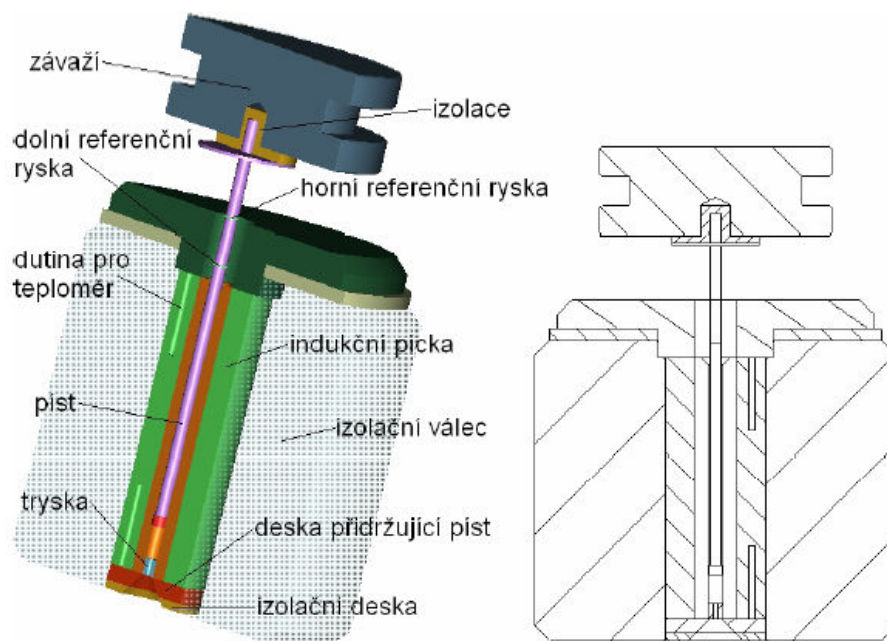
Ke stanovení vlivu vlhkosti, resp. doby sušení na reologické vlastnosti polymeru byla použita metoda stanovení objemového indexu toku taveniny polymeru (dále jen MVR). MVR byl stanoven metodou měření času, za který se píst pohyboval na stanovené vzdálenosti (metoda B dle ČSN EN ISO 1133).

K měření MVR bylo použito výtlačného kapilárního plastometru od firmy CEAST S.p.A pracujícího při konstantní teplotě (viz obr. 3.3). Tento přístroj se skládá z ovládacího panelu (1), indukční pícky (2), která zahřívá materiál a v neposlední řadě z ocelového pístu (3) a závaží (4), které je umístěno na jeho horní části.



Obr. 3.3 Kapilární viskozimetr firmy CEAST S.p.A

Před započítím série zkoušek byl válec ponechán 15 minut na zvolené teplotě (viz tab. 3.10) v souladu s normou /17/. Přitom bylo potřeba píst a trysku, vyrobenou z tvrzené oceli o délce $8,000 \pm 0,025$ mm a poloměru $2,095 \pm 0,005$ mm, vyčistit a to vždy po každém měření. Schéma měřícího zařízení a jeho součástí je znázorněn na obr. 3.4.



Obr. 3.4 Schéma měřícího zařízení a jeho součástí

Po vyhřátí válce byl tento naplněn 3 g až 8 g vzorku podle předpokládané hodnoty indexu toku taveniny, přičemž byl materiál během plnění válce ručně stlačován pěchovací tyčkou. Plnění válce netrvalo déle než 1 min, aby se zabránilo přítomnosti vzduchu u materiálu, který je náchylný k degradaci vlivem oxidace. Poté se do válce vložil píst a spustil se přehřev materiálu, dle normy po dobu 240s (nastaveno 180s při nezatíženém pístu a 60s při plném zatížení). Přehřev slouží k odstranění případných vzduchových bublin v materiálu.

Po uplynutí této doby nastalo vlastní měření, kdy se na píst umístilo závaží o hmotnosti dle měřeného materiálu (viz tab. 3.10). Píst se poté nechal volně klesat vlastní hmotností až do doby, kdy spodní referenční značka pístu dosáhla horní hrany válce a tím došlo k zapnutí automatického měření. Poloha automatického měření byla nastavena na počátku měření určením nulové polohy enkodéru pomocí kalibrovaného válečku o délce 30 mm, umístěného ve válci plastometru.

Během měření, které probíhalo na stanovené vzdálenosti 25,4 mm rozdělené na 10 kroků, byly plastometrem měřeny časy v jednotlivých krocích v závislosti na dráze pístu, tj. při pohybu pístu o vzdálenost 2,54 mm. Měření se zastavilo v okamžiku, kdy horní referenční značka pístu (vzdálená 25,4 mm od spodní) dosáhla horního okraje válce.

Tab. 3.10 Zatížení pístu a teplota zkoušky pro daný materiál

Polymer	Zatížení pístu [kg]	Teplota zkoušky [°C]
PP (Mosten GB 504)	2,16	230
PE (LITEN MB 62)	2,16	190
ABS (Terluran HH-112)	10,00	220
ABS (Terluran GP-22)	10,00	220
POM (Hostaform C 9021 AW)	2,16	190
PMMA (Plexiglas 7H)	3,80	230
PA66 (Ultramid A3K)	5,00	275
PA6 (Ultramid B3ZG6)	5,00	275

Výsledný objemový index toku taveniny je dán rovnicí (3.1).

$$MVR_{(T, m_{nom})} = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot l}{t} = \frac{427 \cdot l}{t} \quad (3.1)$$

kde je:

T.....teplota zkoušky [°C]

m_{nom}.....nominální zatížení [kg]

S.....průměrný průřez pístu a válce [cm²] ⇒ 0,711cm²

t_{ref}.....referenční čas [s] ⇒ 600s

t.....průměrná hodnota jednotlivých měření času [s]

l.....stanovená vzdálenost, kterou píst urazí [cm]

Výsledné hodnoty dílčích měření MVR v závislosti na míře vysušení zvolených polymerů jsou uvedeny v tab. 3.11 až tab. 3.18.

Tab. 3.11 Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny v cm³/10min v závislosti na míře vysušení polymeru LITEN MB 62

		PE (LITEN MB 62)						
dobu sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin
číslo měření	1.	3,618	3,457	3,366	3,486	3,488	3,583	3,495
	2.	3,626	3,462	3,372	3,415	3,494	3,638	3,519
	3.	3,574	3,471	3,335	3,422	3,482	3,561	3,558
	4.	3,591	3,522	3,348	3,465	3,526	3,626	3,582
	5.	3,564	3,493	3,346	3,476	3,492	3,610	3,573
	6.	3,564	3,463	3,372	3,487	3,529	3,567	3,574
	7.	3,571	3,505	3,366	3,511	3,541	3,542	3,559
	8.	3,561	3,495	3,359	3,441	3,516	3,589	3,559
	9.	3,568	3,471	3,315	3,436	3,492	3,576	3,566
	10.	3,575	3,492	3,297	3,429	3,463	3,588	3,554
průměrná hodnota		3,581	3,483	3,348	3,457	3,502	3,588	3,554
odchylka		0,023	0,021	0,025	0,033	0,024	0,030	0,027

Tab. 3.12 Naměřené hodnoty objemového indexu taveniny toku v $\text{cm}^3/10\text{min}$ v závislosti na míře vysušení polymeru MOSTEN GB 504

		PP (Mosten GB 504)						
dobu sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin
číslo měření	1.	6,523	6,466	6,409	6,248	6,314	6,435	6,187
	2.	6,550	6,440	6,415	6,243	6,322	6,472	6,197
	3.	6,558	6,435	6,404	6,205	6,310	6,432	6,185
	4.	6,559	6,457	6,418	6,169	6,292	6,399	6,195
	5.	6,553	6,463	6,395	6,142	6,239	6,427	6,195
	6.	6,518	6,477	6,329	6,169	6,222	6,485	6,204
	7.	6,506	6,515	6,306	6,162	6,183	6,524	6,200
	8.	6,519	6,535	6,296	6,173	6,170	6,513	6,232
	9.	6,532	6,523	6,307	6,198	6,188	6,520	6,220
	10.	6,521	6,486	6,328	6,194	6,209	6,513	6,205
průměrná hodnota		6,534	6,48	6,361	6,19	6,245	6,472	6,202
odchylka		0,019	0,035	0,051	0,035	0,059	0,046	0,014

Tab. 3.13 Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny v $\text{cm}^3/10\text{min}$ v závislosti na míře vysušení polymeru TERLURAN HH-112

		ABS (Terluran HH-112)						
dobu sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin
číslo měření	1.	6,922	5,771	5,595	5,451	5,485	5,266	5,318
	2.	6,970	5,783	5,609	5,514	5,487	5,230	5,319
	3.	7,006	5,828	5,621	5,539	5,511	5,122	5,367
	4.	7,038	5,861	5,643	5,584	5,537	5,276	5,398
	5.	7,076	5,895	5,679	5,620	5,557	5,335	5,445
	6.	7,079	5,912	5,691	5,628	5,573	5,373	5,458
	7.	7,110	5,925	5,721	5,639	5,576	5,419	5,468
	8.	7,140	5,963	5,750	5,659	5,589	5,437	5,469
	9.	7,174	5,991	5,764	5,663	5,615	5,461	5,478
	10.	7,211	6,026	5,811	5,695	5,639	5,494	5,489
průměrná hodnota		7,073	5,896	5,688	5,599	5,557	5,341	5,421
odchylka		0,091	0,085	0,073	0,077	0,052	0,118	0,066

Tab. 3.14 Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny v $\text{cm}^3/10\text{min}$ v závislosti na míře vysušení polymeru TERLURAN GP-22

		ABS (Terluran GP-22)						
dobu sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin
číslo měření	1.	20,078	17,240	16,921	16,841	16,963	15,983	16,326
	2.	20,119	17,458	17,069	16,994	17,026	16,156	16,425
	3.	20,228	17,388	17,118	17,097	17,080	16,298	16,442
	4.	20,323	17,583	17,141	17,211	17,124	16,438	16,393
	5.	20,498	17,716	17,204	17,336	17,204	16,587	16,486
	6.	20,571	17,850	17,308	17,470	17,286	16,684	16,673
	7.	20,740	17,942	17,408	17,600	17,425	16,837	16,816
	8.	20,832	18,069	17,511	17,742	17,597	16,945	16,945
	9.	20,940	18,186	17,725	17,864	17,679	17,075	17,161
	10.	21,063	18,379	17,873	18,035	17,791	17,217	17,328
průměrná hodnota		20,539	17,781	17,328	17,419	17,318	16,622	16,7
odchylka		0,349	0,37	0,302	0,392	0,291	0,405	0,35

Tab. 3.15 Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny v $\text{cm}^3/10\text{min}$ v závislosti na míře vysušení polymeru HOSTAFORM C 9021 AW

		POM (Hostaform C 9021 AW)						
dobu sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin
číslo měření	1.	7,531	7,464	7,293	7,185	7,415	7,386	7,315
	2.	7,573	7,520	7,361	7,236	7,449	7,425	7,332
	3.	7,638	7,513	7,371	7,260	7,439	7,425	7,363
	4.	7,719	7,533	7,403	7,283	7,428	7,438	7,355
	5.	7,770	7,555	7,422	7,297	7,450	7,466	7,388
	6.	7,797	7,564	7,430	7,305	7,447	7,476	7,374
	7.	7,813	7,576	7,442	7,326	7,460	7,484	7,371
	8.	7,836	7,585	7,465	7,346	7,483	7,502	7,387
	9.	7,832	7,583	7,464	7,350	7,469	7,508	7,393
	10.	7,853	7,584	7,484	7,356	7,491	7,532	7,402
průměrná hodnota		7,736	7,548	7,414	7,294	7,453	7,464	7,368
odchylka		0,117	0,04	0,058	0,055	0,024	0,045	0,028

Tab. 3.16 Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny v cm³/10min v závislosti na míře vysušení polymeru PLEXIGLAS 7H

		PMMA (Plexiglas 7H)						
dobu sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin
číslo měření	1.	1,459	1,681	1,610	1,495	1,464	1,425	1,381
	2.	1,448	1,628	1,615	1,500	1,470	1,421	1,391
	3.	1,440	1,585	1,618	1,503	1,473	1,419	1,386
	4.	1,438	1,570	1,600	1,506	1,550	1,415	1,384
	5.	1,437	1,551	1,588	1,506	1,470	1,423	1,380
	6.	1,439	1,536	1,600	1,509	1,464	1,421	1,401
	7.	1,442	1,515	1,612	1,507	1,465	1,422	1,389
	8.	1,444	1,504	1,608	1,503	1,472	1,425	1,390
	9.	1,449	1,500	1,605	1,502	1,465	1,420	1,391
	10.	1,450	1,499	1,610	1,498	1,459	1,417	1,386
průměrná hodnota		1,445	1,557	1,607	1,503	1,475	1,4208	1,388
odchylka		0,007	0,061	0,009	0,004	0,027	0,003	0,006

Tab. 3.17 Naměřené hodnoty objemového indexu toku v závislosti na mře vysušení polymeru ULTRAMID A3K

		PA66 (Ultramid A3K)															
doba sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin	7 hodin	8 hodin	9 hodin	10 hodin	11 hodin	12 hodin	13 hodin	14 hodin	15 hodin
číslo měření	1.	229,401	230,381	217,376	227,465	219,143	218,256	220,037	220,037	219,143	215,637	216,503	220,037	221,848	218,256	212,241	205,760
	2.	235,421	230,434	221,067	225,653	221,067	219,284	219,284	217,529	217,529	217,529	214,950	219,284	221,969	219,284	208,362	207,566
	3.	236,291	231,242	222,677	226,404	222,677	219,962	219,962	221,765	219,962	217,311	218,188	220,859	221,765	219,962	214,724	208,118
	4.	239,066	233,935	221,573	231,944	223,389	222,477	225,235	222,477	218,903	218,028	219,786	218,903	222,477	222,477	213,753	207,251
	5.	241,771	234,444	222,867	228,509	222,867	221,953	221,953	221,953	222,867	217,497	222,867	221,048	221,953	220,149	214,907	209,909
	6.	239,476	234,292	225,506	229,329	223,643	222,722	224,571	220,006	216,486	219,116	220,006	220,006	227,402	221,810	217,356	210,590
	7.	241,781	237,558	228,575	230,512	223,872	217,349	223,872	224,797	218,641	216,736	223,872	221,142	222,954	223,872	216,736	210,042
	8.	240,780	236,556	232,478	231,480	224,728	209,050	223,796	221,044	215,862	218,360	221,954	221,044	223,796	223,796	218,360	212,342
	9.	243,240	237,929	231,511	230,872	226,082	218,818	224,221	222,391	210,370	219,701	223,302	222,391	223,302	222,391	217,943	212,835
	10.	240,810	236,585	233,384	228,566	226,645	219,274	226,645	221,981	223,824	217,506	221,981	221,072	224,756	223,824	220,169	210,709
průměrná hodnota		238,804	234,336	225,701	229,073	223,411	218,915	222,958	221,398	218,359	217,742	220,341	220,579	223,222	221,582	215,455	209,512
odchylka		4,109	2,865	5,498	2,144	2,215	3,916	2,506	1,926	3,771	1,154	3,014	1,026	1,763	2,047	3,44	2,285

Tab. 3.18 Naměřené hodnoty objemového indexu toku v závislosti na mře vysušení polymeru ULTRAMID B3ZG6

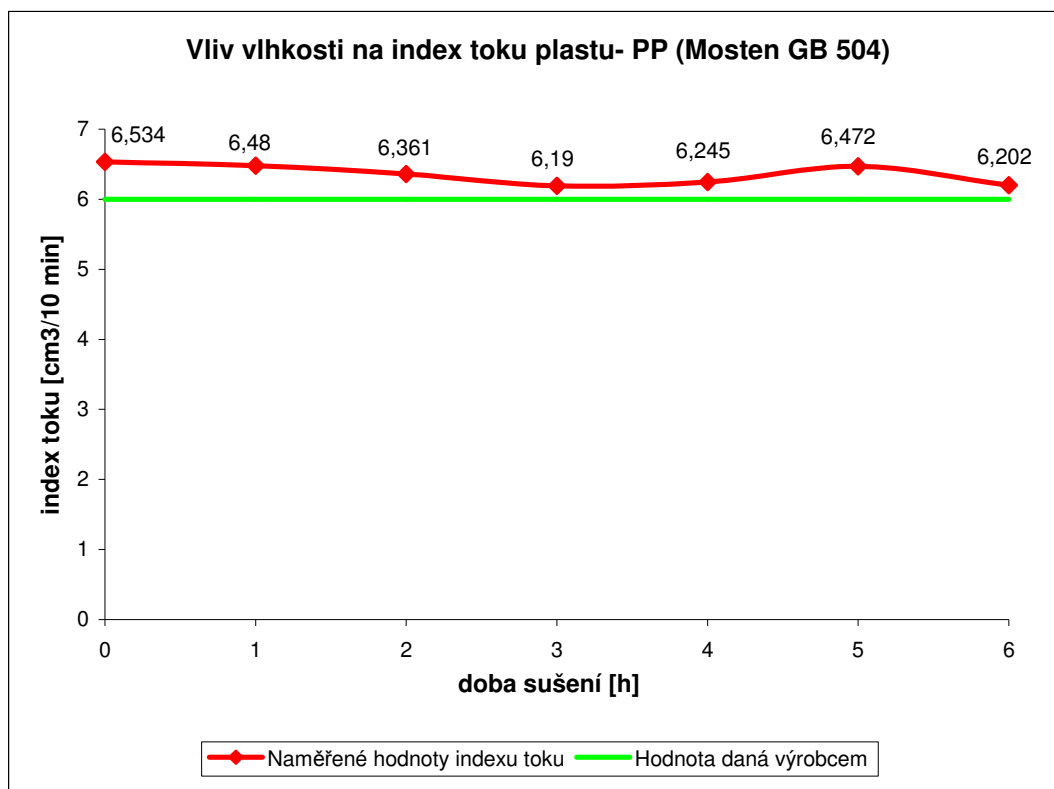
		PA6 (Ultramid B3ZG6)															
doba sušení		0 hodin	1 hodina	2 hodiny	3 hodiny	4 hodiny	5 hodin	6 hodin	7 hodin	8 hodin	9 hodin	10 hodin	11 hodin	12 hodin	13 hodin	14 hodin	15 hodin
číslo měření	1.	45,724	46,314	51,489	56,509	46,393	51,588	55,519	50,619	56,568	57,595	55,066	58,789	58,343	56,273	56,568	55,807
	2.	45,470	46,244	54,004	58,288	47,956	51,401	52,953	50,494	56,007	57,064	57,064	59,761	58,665	57,005	57,184	54,932
	3.	45,357	46,567	54,602	58,561	47,382	51,780	52,791	52,331	57,079	59,073	58,435	59,528	58,816	57,564	58,435	56,899
	4.	46,271	46,627	56,778	58,990	48,024	51,084	54,836	50,563	56,837	60,030	57,255	59,118	59,636	56,251	57,740	56,309
	5.	45,895	49,503	54,374	59,382	47,842	52,477	55,889	51,775	57,552	60,174	58,046	59,513	58,994	57,613	58,421	56,887
	6.	46,377	45,557	54,779	59,935	49,336	52,443	54,779	52,140	57,822	60,879	58,510	60,948	60,471	58,070	58,384	56,672
	7.	45,334	47,141	56,257	60,245	47,888	51,565	55,342	51,663	58,370	62,031	59,067	61,262	60,919	56,727	56,964	57,812
	8.	46,900	46,098	56,953	60,262	48,546	52,466	55,891	52,313	59,139	61,852	59,465	59,728	59,928	58,057	57,014	55,775
	9.	46,096	47,052	58,840	61,566	48,735	52,491	54,925	52,189	57,964	61,496	57,841	59,224	60,073	57,474	55,998	57,657
	10.	45,830	45,559	55,610	60,677	48,205	52,421	54,763	51,422	57,691	62,869	58,315	61,228	61,789	56,072	57,446	60,002
průměrná hodnota		45,925	46,666	55,369	59,442	48,031	51,972	54,769	51,551	57,503	60,306	57,906	59,91	59,763	57,111	57,415	56,875
odchylka		0,498	1,131	2,006	1,434	0,793	0,543	1,087	0,744	0,914	1,919	1,239	0,904	1,095	0,752	0,833	1,405

4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE

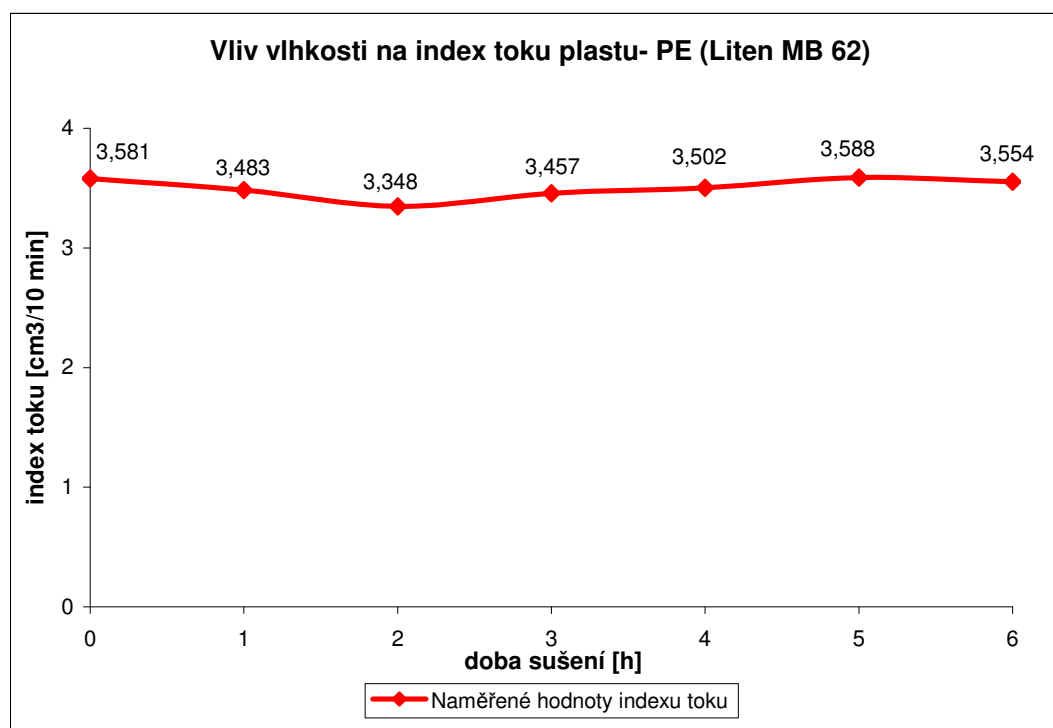
Výsledky provedených experimentů a jejich diskuse jsou rozděleny do tří částí, v nichž je věnována pozornost vlivu vlhkosti (doby sušení) polymeru na objemový index toku taveniny pro všechny skupiny polymerů dle míry navlhání. Údaje získané při měření objemového indexu toku taveniny polymeru byly zpracovány do grafických závislostí. Jedná se o závislost indexu toku taveniny na době sušení, resp. obsahu vlhkosti v polymeru.

4.1 Vyhodnocení vlivu vlhkosti na nenavlhavé polymery

Z výsledků měření MVR v závislosti na době sušení u nenavlhavých polymerů, znázorněných v grafických závislostí (viz obr. 4.1 a obr. 4.2), není zaznamenán vliv doby sušení na jeho reologické (tokové) vlastnosti. V případě materiálu Mosten GB 504 jsou průměrné hodnoty objemového indexu toku taveniny, které jsou zaneseny v příslušném grafu, v tolerancích udávané výrobcem tohoto materiálu, proto není nutno (při dodržení podmínek skladování granulátu a manipulace s granulátem) tento materiál v technické praxi sušit, stejně jako materiál Liten MB 62 u kterého výrobce neudává objemový index toku (MVR), nýbrž hmotnostní index toku (MFR) a proto není v grafu uvedena průměrná hodnota obsahu vlhkosti daná materiálovým listem.



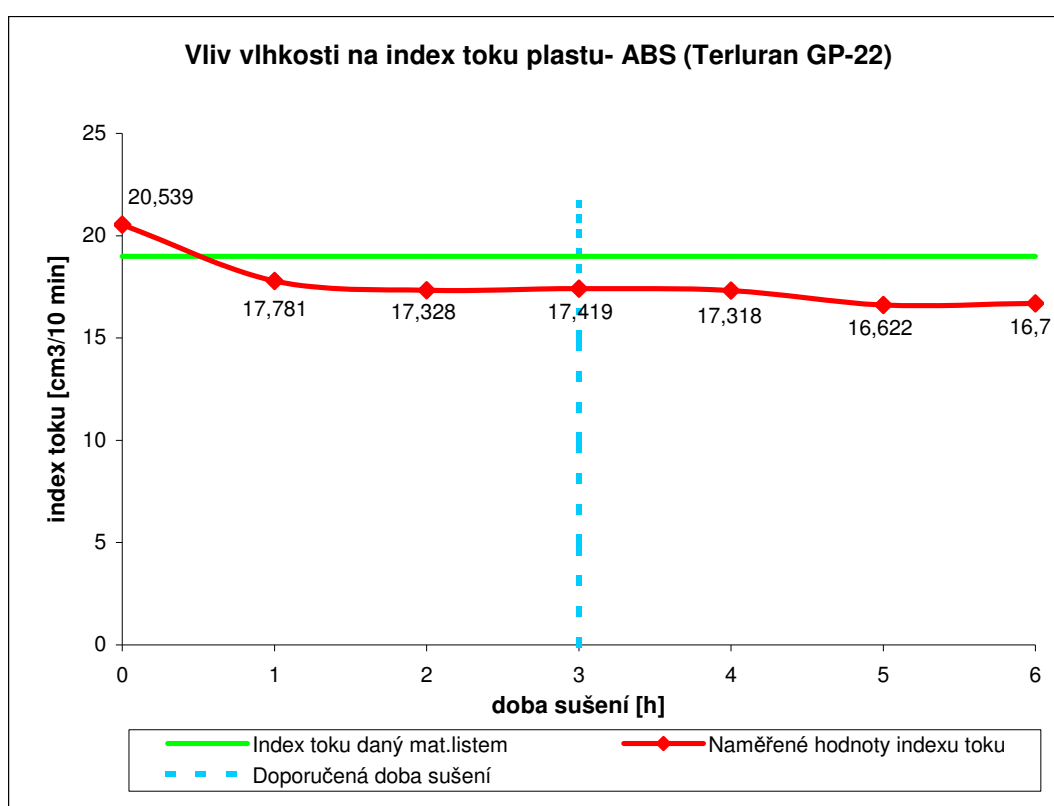
Obr. 4.1 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro Mosten GB 504



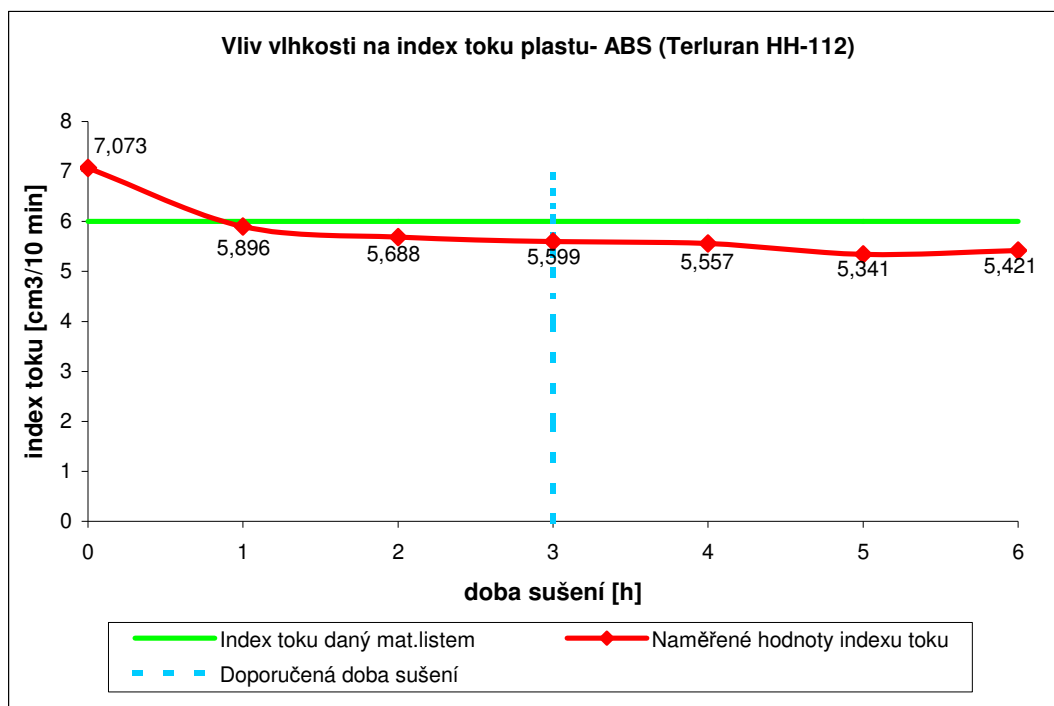
Obr. 4.2 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro Liten MB 62

4.2 Vyhodnocení vlivu vlhkosti na mírně navlhavé polymery

U polymerů Terluran GP-22 (viz obr. 4.3) a Terluran HH-112 (viz obr. 4.4), patřící do skupiny mírně navlhavých polymerů, je z naměřených hodnot zanesených do grafických závislostí patrné snížení tokových vlastností u vzorků sušených již po dobu jedné hodiny. Při delší době sušení lze pozorovat, že hodnoty objemového indexu toku taveniny se s zvyšující se dobou sušení nemění. V obou případech je pokles tekutosti taveniny v závislosti na době sušení ustaven dříve, než je doporučená doba sušení.



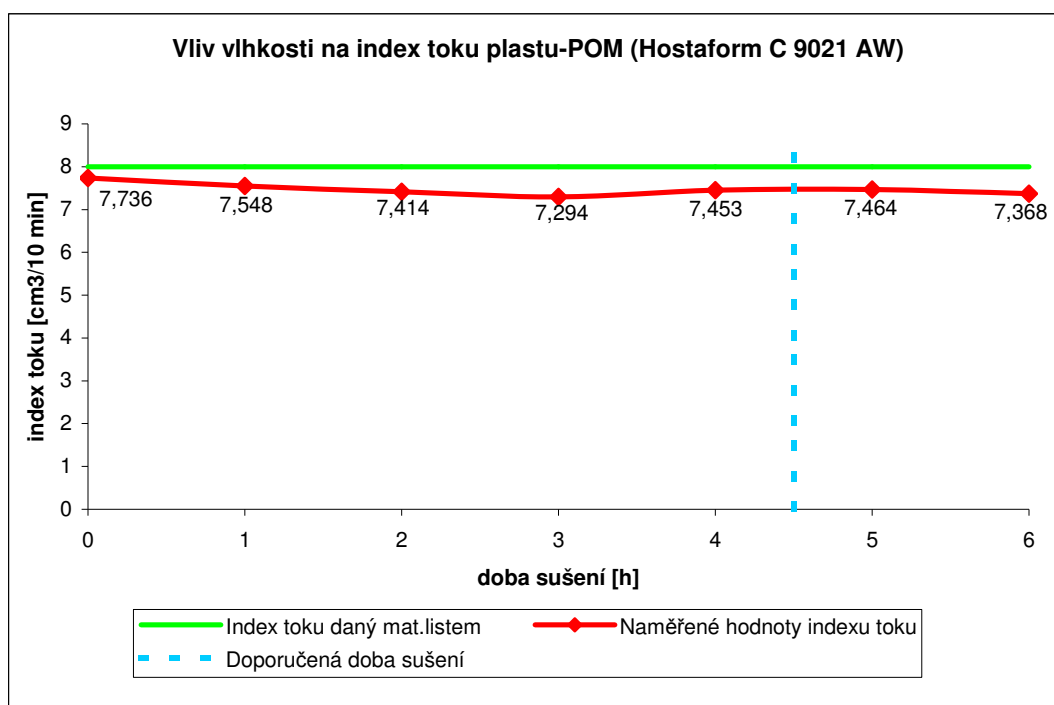
Obr. 4.3 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro Terluran GP-22



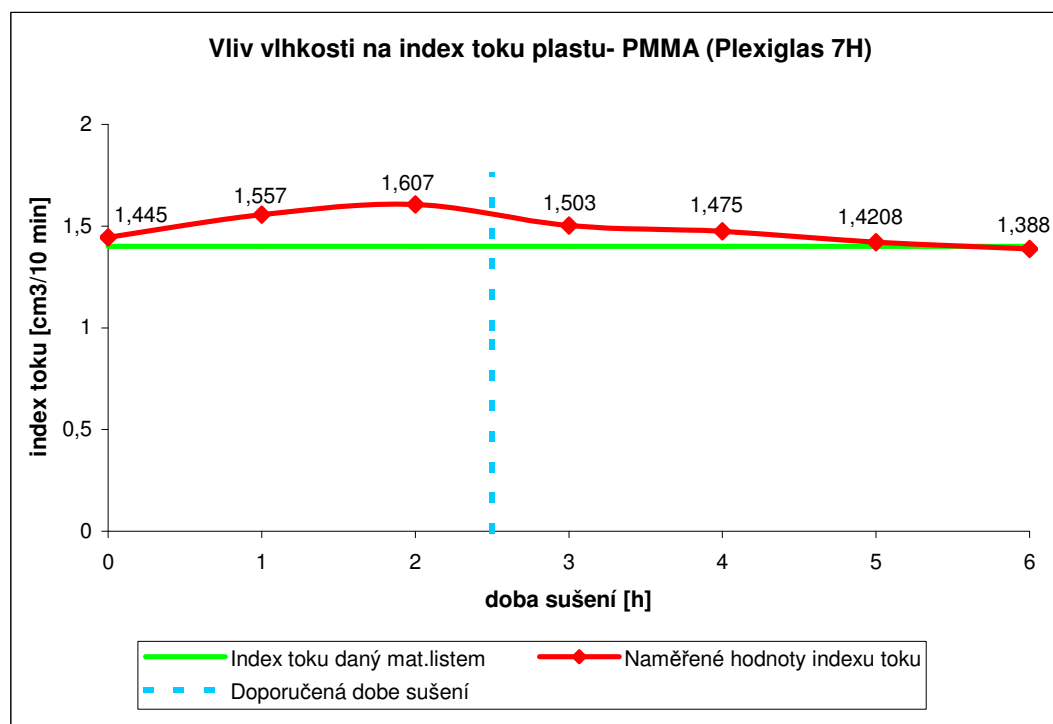
Obr. 4.4 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro Terluran HH-112

Pro polymer Hostaform C 9021 AW (viz obr. 4.5) nebyly zjištěny změny reologických (tokových) vlastností v závislosti na míře vysušení vzorku polymeru. Hodnoty objemového indexu toku taveniny vykazují relativně stabilní průběh, proto je vliv obsahu vlhkosti u tohoto polymeru zanedbatelný a jeho hodnoty MVR se pohybují v tolerančním pásmu nezávisle na míře vysušení. U polymeru Plexiglas 7H (viz obr. 4.6) je možno pozorovat mírný vzestup hodnot MVR během prvních dvou hodin sušení. Při delší době sušení materiálu dochází k postupné stabilizaci naměřených hodnot MVR. I v tomto případě je nutné konstatovat, že hodnota MVR se v závislosti na míře vysušení nemění (s ohledem na dané toleranční pásmo).

Pokles tokového chování po jedné hodině sušení u polymerů ABS (Terluran HH-112) a ABS (Terluran GP-22), při srovnání s tokovým chováním polymerů POM (Hostaform C 9021 AW) a PMMA (Plexiglas 7H), přestože jde vždy o mírně navlhavé polymery, je způsoben vyšší hodnotou vlhkosti na počátku sušení, zejména u ABS (Terluran GP-22).



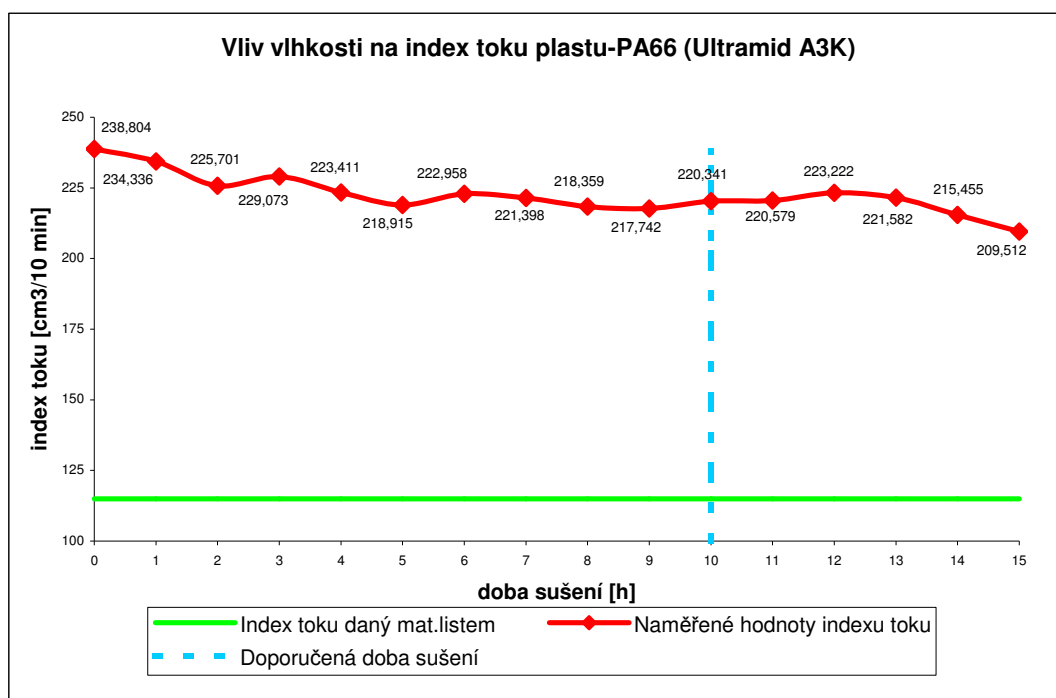
Obr. 4.5 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro Hostaform C 9021 AW



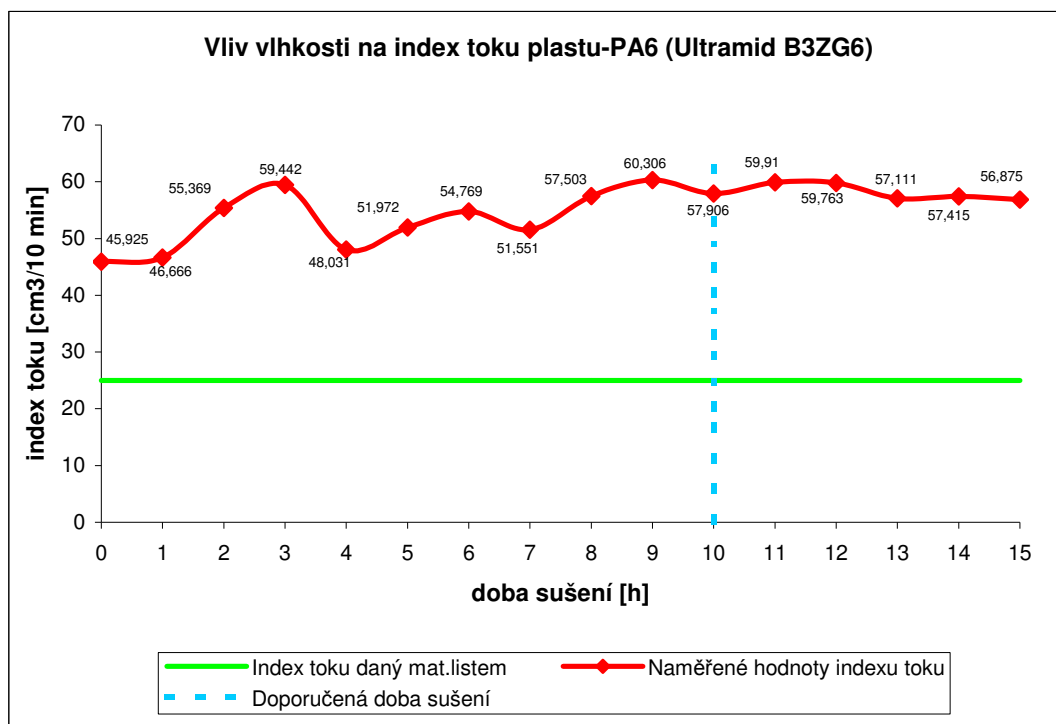
Obr. 4.6 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro Plexiglas 7H

4.3 Vyhodnocení vlivu vlhkosti na silně navlhavé polymery

Výsledky měření MVR u polymerů ze skupiny silně navlhavých, do které patří mimo jiné Ultramid A3K (viz obr. 4.7) a Ultramid B3ZG6 (viz obr. 4.8), jsou diametrálně odlišné od výsledků naměřených u předešlých dvou skupin polymerů (tzn. nenavlhavých a mírně navlhavých polymerů). V grafických závislostech pro tyto dva silně navlhavé polymery je zřejmý značný vliv obsahu vlhkosti, resp. doby sušení na objemový index toku taveniny polymeru. I přes uplynutí 15-ti hodin sušení vzorků za teploty předepsané výrobcem, nedosahují tyto hodnoty objemového indexu toku taveniny hodnot předepsaných výrobcem v materiálovém listě. Vliv vlhkosti polymeru je na objemový index toku taveniny velmi značný, proto je u této skupiny polymerů nezbytné jejich sušení při zpracování a také zamezení kontaktu vysušeného materiálu s vodou nebo prostředí s vyšší relativní vlhkostí. Z hodnocených materiálů je v případě PA66 (Ultramid A3K) bez obsahu skelných vláken (která tekutost snižují) změna indexu toku taveniny v závislosti na době sušení znatelnější.



Obr. 4.7 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro Ultramid A3K



Obr. 4.8 Vliv obsahu vlhkosti polymeru na index toku taveniny pro
Ultramid B3ZG6

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se skládá ze dvou celků a to z teoretické části a experimentální části. V teoretické části práce je vysvětlena a popsána problematika obsahu vlhkosti v polymeru a její důsledky, způsoby sušení polymerů a taktéž reologické (tokové) vlastnosti polymerů. V experimentální části je provedeno hodnocení vlivu vlhkosti na tokové vlastnosti polymeru.

Z výsledků experimentálních měření objemového indexu toku taveniny polymeru v závislosti na míře jeho vysušení je pro skupinu nenavlhavých polymerů (např. Liten MB 62, Mosten GB 504) možno konstatovat, že sušení těchto polymerů nemá vliv na změnu objemového indexu toku taveniny a proto není z tohoto důvodu nutno tyto materiály v technické praxi při zpracování sušit. Tyto materiály vykazují relativně stabilní tokové vlastnosti bez výrazných změn. Avšak povrchová vlhkost polymeru (v důsledku nevhodné manipulace s materiálem) může být následkem vzhledových vad, což ovšem nebylo cílem studia této práce.

Výsledky měření tokových vlastností u skupiny mírně navlhavých polymerů prokázaly u některých materiálů (např. Terluran HH-112, Terluran GP-22) mírný vliv vlhkosti obsažené v polymeru na jeho reologické vlastnosti. Avšak jiné materiály z této skupiny prokázaly pouze nepatrný vliv vlhkosti na tokové vlastnosti (např. Plexiglas 7H). Toto zjištění je závislé na počáteční vlhkosti materiálu v případě vystavení plastů prostředí s vyšší relativní vlhkostí, proto je zapotřebí polymery patřící do této skupiny sušit. Doba sušení daná výrobcem je dostačující. U některých materiálů došlo ke stabilizování tokových vlastností daleko dříve před uplynutím předepsané doby sušení. Bez sušení těchto materiálů by v případě jejich zpracování došlo k ovlivnění stability výrobního procesu i konečného výrobku.

V neposlední řadě byly vyhodnoceny výsledky experimentálního měření u skupiny silně navlhavých polymerů (např. Ultramid A3K, Ultramid B3ZG6). Tyto materiály prokázaly významný vliv obsahu vlhkosti na reologické vlastnosti polymeru, proto je nutno tyto polymery při zpracování sušit, aby se zamezilo problémům, které vznikají vlivem vlhkosti obsažené v polymeru. Nedostatečné sušení těchto materiálů v průběhu procesu jejich zpracování na finální výrobky bude mít za následek nestabilitu procesu výroby a bude docházet k výrobě zmetků, např. přetoků. Vzhledem

k faktu, že se hodnoty objemového indexu toku taveniny polymeru nepřiblížily k hodnotě udávané výrobcem ani po 15-ti hodinách sušení v horkovzdušné sušárně, by bylo vhodné ověřit změnu vlhkosti, popř. objemového indexu toku taveniny u vzorků sušených např. ve vakuové sušárně u níž je potřebná doba sušení polymeru zpravidla kratší, než u horkovzdušných typů sušáren.

LITERATURA

- /1/ HARPER, CH.A.: *Modern plastics handbook*, New york, McGraw-Hill, 2000.
- /2/ KREBS, J.: *Teorie zpracování nekovových materiálů*, TU v Liberci, 2006.
- /3/ BĚHÁLEK, L.: *Teorie zpracování nekovových materiálů*, TU v Liberci, výukový text (nepublikováno).
- /4/ BĚHÁLEK, L.: *Vlastnosti a inženýrské aplikace plastů*, TU v Liberci, výukový text (nepublikováno).
- /5/ www.campusplastics.com (prosinec 2006)
- /6/ ČSN EN ISO 15512
- /7/ ČSN EN ISO 960
- /8/ BRABENDER MESSTECHNIK KG: *Prospektový materiál Aquatrac*.
- /9/ METTLER TOLEDO: *Analyzátor vlhkosti HG63 a HG63-P*, návod k obsluze.
- /10/ HOŠIC, L.; KRATOCHVÍL, L.: *Periférie v technologii vstřikování plastů* A.M.spol. s.r.o., prezentace (nepublikováno).
- /11/ www.filco.cz (leden 2007)
- /12/ MAŇAS, M.; VLČEK, J.: *Aplikovaná reologie*, UTB ve Zlíně, 2001.
- /13/ KREBSOVÁ, M.: *Nauka o polymerech*, TU v Liberci, 1978.
- /14/ MEISSNER, B.; ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů*, SNTL/ALFA, Praha, 1987.
- /15/ NAVRÁTIL, L.: *Vliv barviva na reologické vlastnosti polymeru*, Bakalářská práce, TU v Liberci, 2005.
- /16/ www.sartorius.com (březen 2007)
- /17/ ČSN EN ISO 1133
- /18/ ČSN ISO 291

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/200 Sb. o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum: 25.5.2007

Podpis:

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act. No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec (TUL) is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

Date: 25th May, 2007

Signature: